



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH
TECHNOLOGIÍ
ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION
DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC
TECHNOLOGY

POJIVA PRO ELEKTRODY SUPERKONDENZÁTORŮ

BINDERS FOR SUPERCAPACITORS ELECTRODES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

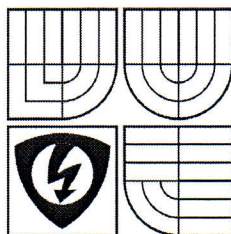
AUTOR PRÁCE
AUTHOR

TOMÁŠ GOTTWALD

VEDOUcí PRÁCE
SUPERVISOR

doc. Ing. MARIE SEDLAŘÍKOVÁ, CSc.

BRNO 2008



VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky
a komunikačních technologií

Ústav elektrotechnologie

Bakalářská práce

bakalářský studijní obor
Mikroelektronika a technologie

Student: Gottwald Tomáš

Ročník: 3

ID: 53553

Akademický rok: 2007/08

NÁZEV TÉMATU:

Pojiva pro elektrody superkondenzátorů

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Na základě nejnovějších poznatků z výzkumu ve světě navrhnete materiály jako pojiva pro elektrodové hmoty superkondenzátorů. Připravte vzorky elektrod s vybranými pojivy připravenými různými technologiemi a proměřte jejich elektrochemické vlastnosti. Zhodnoťte naměřené výsledky a navrhnete nejvhodnější složení a technologii přípravy elektrod.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

Termín zadání: 11.2.2008

Termín odevzdání: 30.5.2008

Vedoucí projektu: doc. Ing. Marie Sedlářiková, CSc.

prof. Ing. Radimír Vrba, CSc.

předseda oborové rady



UPOZORNĚNÍ:

Autor bakalářské práce nesmí při vytváření bakalářské práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

LICENČNÍ SMLOUVA

POSKYTOVANÁ K VÝKONU PRÁVA UŽÍT ŠKOLNÍ DÍLO

uzavřená mezi smluvními stranami:

1. Pan/paní

Jméno a příjmení: Tomáš Gottwald
Bytem: Alešova 23/1956, 67801, Blansko
Narozen/a (datum a místo): 24.12.1983, Brno

(dále jen "autor")

a

2. Vysoké učení technické v Brně

Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií
se sídlem Údolní 244/53, 60200 Brno 2
jejímž jménem jedná na základě písemného pověření děkanem fakulty:
Ing. Zdenka Rozsíválová

(dále jen "nabyvatel")

Článek 1

Specifikace školního díla

1. Předmětem této smlouvy je vysokoškolská kvalifikační práce (VŠKP):

- ☐ disertační práce
- ☐ diplomová práce
- ☒ bakalářská práce

jiná práce, jejíž druh je specifikován jako

(dále jen VŠKP nebo dílo)

Název VŠKP: Pojiva pro elektrody superkondenzátorů

Vedoucí/školicel VŠKP: doc. Ing. Marie Sedlářková, CSc.

Ústav: Ústav elektrotechnologie

Datum obhajoby VŠKP:

VŠKP odevzdal autor nabyvateli v:

- ☒ tištěné formě - počet exemplářů 1
- ☒ elektronické formě - počet exemplářů 1

2. Autor prohlašuje, že vytvořil samostatnou vlastní tvůrčí činností dílo shora popsané a specifikované. Autor dále prohlašuje, že při zpracovávání díla se sám nedostal do rozporu s autorským zákonem a předpisy souvisejícími a že je dílo dílem původním.

3. Dílo je chráněno jako dílo dle autorského zákona v platném znění.

4. Autor potvrzuje, že listinná a elektronická verze díla je identická.

Článek 2

Udělení licenčního oprávnění

1. Autor touto smlouvou poskytuje nabyvateli oprávnění (licenci) k výkonu práva uvedené dílo nevýdělečně užít, archivovat a zpřístupnit ke studijním, výukovým a výzkumným účelům včetně pořizování výpisů, opisů a rozmnoženin.
2. Licence je poskytována celosvětově, pro celou dobu trvání autorských a majetkových práv k dílu.
3. Autor souhlasí se zveřejněním díla v databázi přístupné v mezinárodní síti
 - ☒ ihned po uzavření této smlouvy
 - ☐ 1 rok po uzavření této smlouvy
 - ☐ 3 roky po uzavření této smlouvy
 - ☐ 5 let po uzavření této smlouvy
 - ☐ 10 let po uzavření této smlouvy(z důvodu utajení v něm obsažených informací)
4. Nevýdělečné zveřejňování díla nabyvatelem v souladu s ustanovením § 47b zákona č. 111/1998 Sb., v platném znění, nevyžaduje licenci a nabyvatel je k němu povinen a oprávněn ze zákona.

Článek 3

Závěrečná ustanovení

1. Smlouva je sepsána ve třech vyhotoveních s platností originálu, přičemž po jednom vyhotovení obdrží autor a nabyvatel, další vyhotovení je vloženo do VŠKP.
2. Vztahy mezi smluvními stranami vzniklé a neupravené touto smlouvou se řídí autorským zákonem, občanským zákoníkem, vysokoškolským zákonem, zákonem o archivnictví, v platném znění a popř. dalšími právními předpisy.
3. Licenční smlouva byla uzavřena na základě svobodné a pravé vůle smluvních stran, s plným porozuměním jejímu textu i důsledkům, nikoliv v tísní a za nápadně nevýhodných podmínek.
4. Licenční smlouva nabývá platnosti a účinnosti dnem jejího podpisu oběma smluvními stranami.

V Brně dne:

.....

Nabyvatel

.....

Autor

Abstrakt:

Předkládaná práce se zabývá problémy použití pojidel pro výrobu elektrod superkondenzátorů a optimalizací technologického procesu jejich výroby. Základním zaměřením práce je optimalizace použitého množství různých pojidel s dosažením co nejvyšší kapacity. Vytvořená metodologie sestává z vyrobení experimentální elektrody a následném proměření na stanici AutoLab s cílem zjištění měrné kapacity zkoumaného vzorku. Tento přístup vede k vytvoření grafů závislosti kapacity na množství použitého pojiva pro různé druhy pojidel.

Abstract:

This work deals with the issues of using binders for supercapacitor electrodes and optimizing the technological process for their production. The work focuses on optimizing the amount of binder used in order to achieve the most capacity. The methodology consists of creating an appropriate experimental electrode and subsequent measuring its associated capacity with AutoLab. This approach leads to creating graphs which show the dependencies of capacity on the amount of binder used.

Klíčová slova:

Pojivo, uhlík, elektroda, superkondenzátor, polyanilin, polypyrrol.

Keywords:

Binder, carbon, electrode, supercapacitor, polyaniline, polypyrrole

Bibliografická citace díla:

GOTTWALD, T. *Pojiva pro elektrody superkondenzátorů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2008. 56 s.
Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.

Prohlášení autora o původnosti díla:

Prohlašuji, že jsem tuto vysokoškolskou kvalifikační práci vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce, s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury. Jako autor uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této diplomové práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

V Brně dne 23. 5. 2008

.....

Poděkování:

Děkuji vedoucímu diplomové práce doc. Ing. Marii Sedlaříkové, CSc. za metodické a cíleně orientované vedení při plnění úkolů realizovaných v návaznosti na bakalářskou práci. Dále děkuji Ing. Petru Dvořákovi, Ing. Peteru Barathovi a celému kolektivu elektrochemický laboratoří na ústavu elektrotechnologie Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií VUT v Brně za poskytnutí prostoru k realizaci experimentálních prací a za poskytnutou metodickou pomoc a odborné rady.

OBSAH

1	ÚVOD	9
2	ŘEŠENÁ PROBLEMATIKA	10
2.1	SUPERKONDENZÁTOR	10
2.1.1	<i>Princip činnosti</i>	10
2.1.2	<i>Výhody a nevýhody</i>	12
2.1.3	<i>Porovnání vlastností</i>	12
2.2	MATERIÁLY PRO SUPERKONDENZÁTORY	13
2.2.1	<i>Materiál aktivních elektrod</i>	13
2.2.2	<i>Pojivo materiálu aktivních elektrod</i>	15
2.2.3	<i>Elektrolyt</i>	15
2.3	ELEKTRICKÁ DVOJVrstva – ELECTRICAL DOUBLE LAYER (EDL)	16
2.3.1	<i>Princip vzniku</i>	16
2.3.2	<i>Modely elektrické dvojvrstvy</i>	17
2.4	VYUŽITÍ SUPERKONDENZÁTORŮ	19
2.5	VODIVÉ POLYMERY	19
2.5.1	<i>Polyanilin a jeho historie</i>	22
2.5.2	<i>Formy polyanilinu</i>	23
2.5.3	<i>Morfologie polyanilinu</i>	24
2.5.4	<i>Polypyrrol a jeho historie</i>	25
2.5.5	<i>Polythiofen</i>	27
2.5.6	<i>Dopování vodivých polymerů</i>	27
2.6	FYZIKÁLNÍ CHEMIE A ELEKTROCHEMIE	29
2.6.1	<i>Disperzní soustavy</i>	29
2.6.2	<i>Rovnováhy v roztocích elektrolytů</i>	31
2.6.3	<i>Cyklická voltametrie</i>	32
3	PRAKTICKÁ ČÁST	34
3.1	NOVÁ TECHNOLOGIE PŘÍPRAVY ELEKTROD	34
3.1.1	<i>Postup přípravy směsi</i>	34
3.1.2	<i>Technologický postup výroby elektrod</i>	34
3.1.3	<i>Naměřené hodnoty</i>	35
3.2	POLYANILIN	38
3.2.1	<i>Syntéza polyanilinu (granulární forma)</i>	38
3.2.2	<i>Syntéza polyanilinu (nanotrubky)</i>	39
3.2.3	<i>Srovnání morfologií polyanilinu</i>	40
3.3	POLYANILIN (GRANULÁTNÍ FORMA)	40
3.3.1	<i>Postup přípravy směsí</i>	42
3.3.2	<i>Technologický postup výroby elektrod</i>	42
3.3.3	<i>Naměřené hodnoty</i>	43
3.4	POLYANILIN (NANOTRUBKY)	47
3.4.1	<i>Postup přípravy směsí</i>	47
3.4.2	<i>Technologický postup výroby elektrod</i>	47
3.4.3	<i>Naměřené hodnoty</i>	48
3.5	POROVNÁNÍ VÝSLEDKŮ	52
3.6	VYHODNOCENÍ MĚŘENÍ	53

4	ZÁVĚR	54
5	POUŽITÁ LITERATURA.....	55

1 Úvod

Superkondenzátor je zařízení schopné rychle akumulovat a odevzdat značné množství elektrické energie za krátký časový interval. Uchování energie je elektrostatické a založené na vzniku elektrické dvojvrstvy (anglicky: Electrical Double Layer - EDL). Typická struktura superkondenzátoru se skládá z porézních elektrod, které jsou odděleny separátorem a vloženy do elektrolytu. Výsledná kapacita takového superkondenzátoru je dána velikostí aktivní plochy povrchu elektrod. Vhodným materiálem, který má dobrou porézní strukturu a tudíž i velkou plochou povrchu, potřebnou pro vznik elektrické dvojvrstvy, je správně upravený uhlík. Uhlíkové částice mezi které interkalují ionty disociovaného elektrolytu, je nutné udržet ve stabilní struktuře. K zajištění takové stálosti uhlíkových elektrod se používá pojivo pro superkondenzátory.

Předmětem výzkumu je pojivo, které by svojí přítomností ve struktuře co nejméně zalepilo aktivní plochu elektrod při dosažení dostatečné stálosti elektrod. Zalepení aktivní plochy pojivem vede k úbytku výsledné kapacity superkondenzátoru.

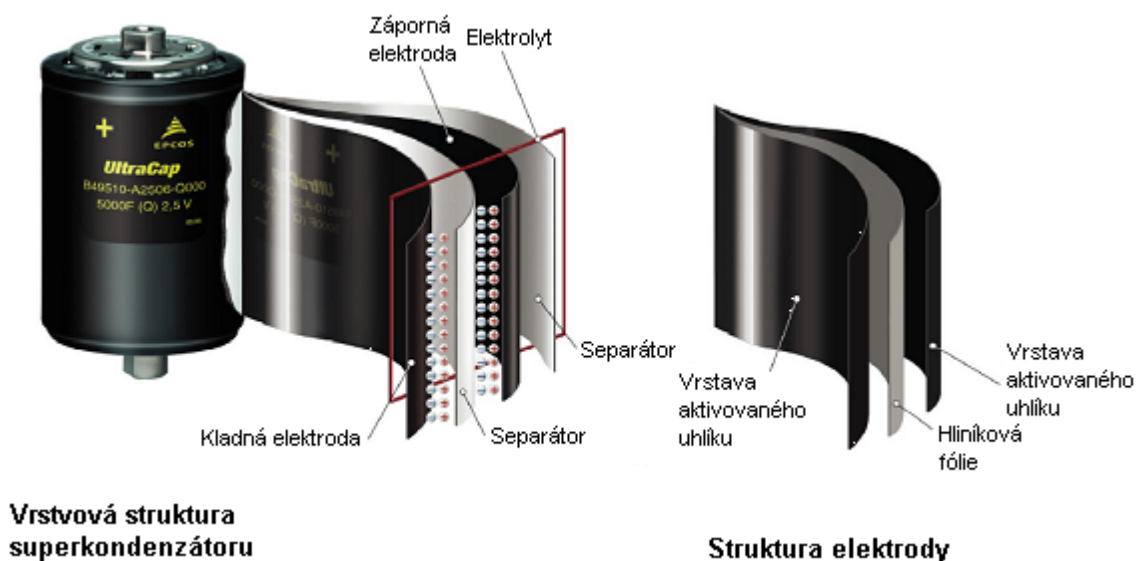
Masivního využití superkondenzátorů se dočkáme v automobilovém průmyslu ve chvíli, kdy bude nutné přejít na jiný druh paliva, než je dnes rozšířená ropa. Superkondenzátory budou instalovány v elektromobilech a hybridních automobilech, kde pomohou palivovým článkům v momentě potřeby dodání velkého špičkového výkonu např. při startu automobilu nebo při jeho prudké akceleraci.

2 Řešená problematika

2.1 Superkondenzátor

2.1.1 Princip činnosti

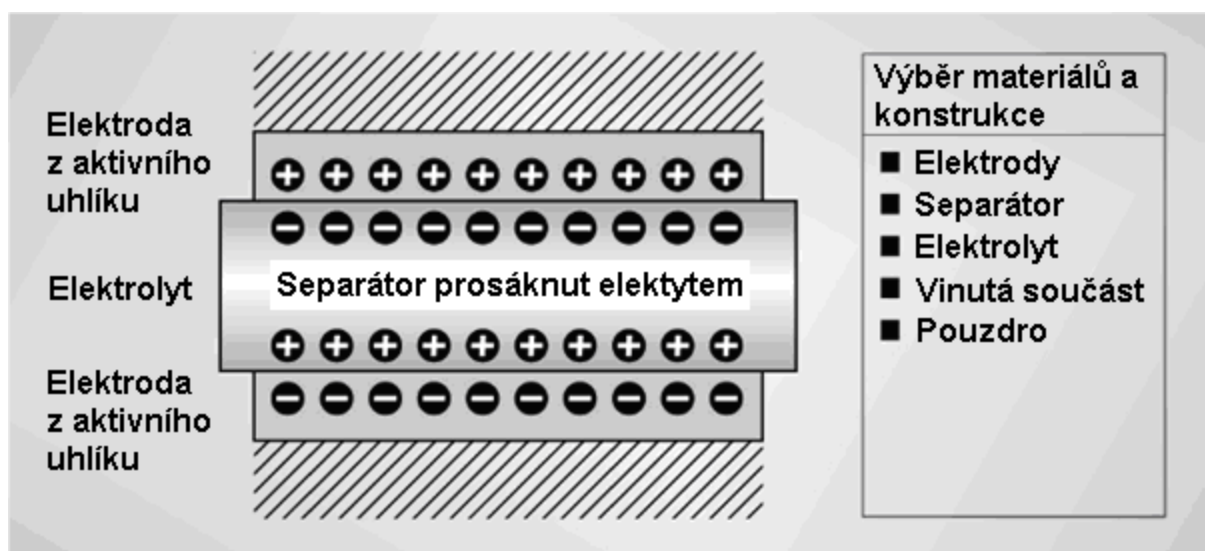
Superkondenzátory se začaly komerčně uplatňovat v posledních 10 letech, ačkoliv první vzorek je již z roku 1957. Superkondenzátorová technologie je natolik nová, že se ještě nevžilo jednotné označení, a tak se můžeme setkat i s pojmy jako ultrakapacitor, superkondenzátor, pseudokondenzátor, hybridní kondenzátor, dvouvrstvový kondenzátor a podobně. Superkondenzátor pracuje na stejném principu jako klasický deskový kondenzátor, kde vrstva dielektrika mezi dvěma vodivými vrstvami umožňuje vznik trvalého elektrického pole. Jeho kapacita závisí na ploše elektrod, vlastnostech i tloušťce nevodivé vrstvy. Superkondenzátor má proto vodivé vrstvy (tzv. aktivní elektrody) z pórovitého uhlíku s obrovským vnitřním povrchem, dutiny jsou zaplněny elektrolytem. Mezi oběma elektrodami je navíc velmi tenká oddělovací vrstva (separátor) - obrázek 2.1. [11]



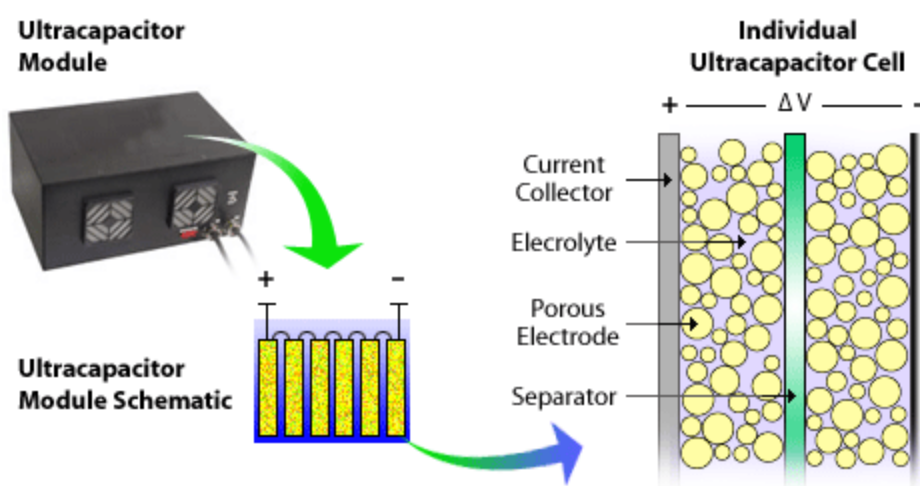
Obr. 2.1.: Vrstvová struktura superkondenzátoru [10]

Po přivedení napětí dojde k disociaci elektrolytu na kladně a záporně nabité ionty. Při nabíjení vytvoří ionty elektrolytu na obou elektrodách polarizované vrstvy z aniontů, respektive z kationů - obrázek 2.2. Víme, že kapacita kondenzátoru je tím větší, čím je větší plocha desek a menší vzdálenost mezi nimi. U superkondenzátoru je jejich „supervelká“ kapacita dána tím, že elektrody jsou ze speciálního materiálu jako je mikroporézní aktivovaný

uhlík, který se vyznačuje extrémním povrchem až $2000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ a tím, že vzdálenost mezi nabitými vrstvami je jen několik nanometrů. Dají se tak realizovat superkondenzátory s kapacitou až několika tisíc faradů. Používané organické elektrolyty snesou napětí jen kolem 3 V. To je hodnota, při které dochází k degradaci elektrolytu. Také průrazné napětí elektrické dvojvrstvy je velmi nízké a tak typické provozní napětí superkondenzátorové buňky obvykle nepřesahuje 3 V. Vyšší napětí se proto řeší sériovým řazením základních článků - obrázek 2.3. Vyrábějí se moduly na napětí desítek až stovek voltů. [9]



Obr. 2.2.: Schéma superkondenzátoru (nabitý stav) [10]



Obr. 2.3.: Princip sériového řazení superkondenzátorových buněk do bloků s vyšším provozním napětím. [8]

2.1.2 Výhody a nevýhody

Superkondenzátor má mnoho výhod oproti běžně používaným sekundárním zdrojům elektrické energie - tabulka 2.1.

Tab. 2.1.: Výhody a nevýhody superkondenzátorů [2]

Výhody superkondenzátorů	Nevýhody superkondenzátorů
Velmi vysoké úrovně nabíjení a vybíjení	Množství energie uložené na jednotku váhy je nižší než u elektrochemických článků
Malá degradace v průběhu stovek až tisíců nabíjecích a vybíjecích cyklů	Napětí se mění v závislosti na množství uložené energie
Dobrá reverzibilita	Mají nejvyšší dielektrickou absorpci ze všech typů kondenzátorů
Vysoká účinnost (95 % a více)	Nízké provozní napětí závislé na typu použitého elektrolytu
Nízká teplotní závislost ve srovnání s běžnými bateriemi	

2.1.3 Porovnání vlastností

Zajímavé možnosti superkondenzátoru ukazuje porovnání jeho vlastností s olověným článkem - tabulka 2.2.

Tab. 2.2.: Porovnání vlastností superkondenzátoru s běžným kondenzátorem a olověným článkem [11]

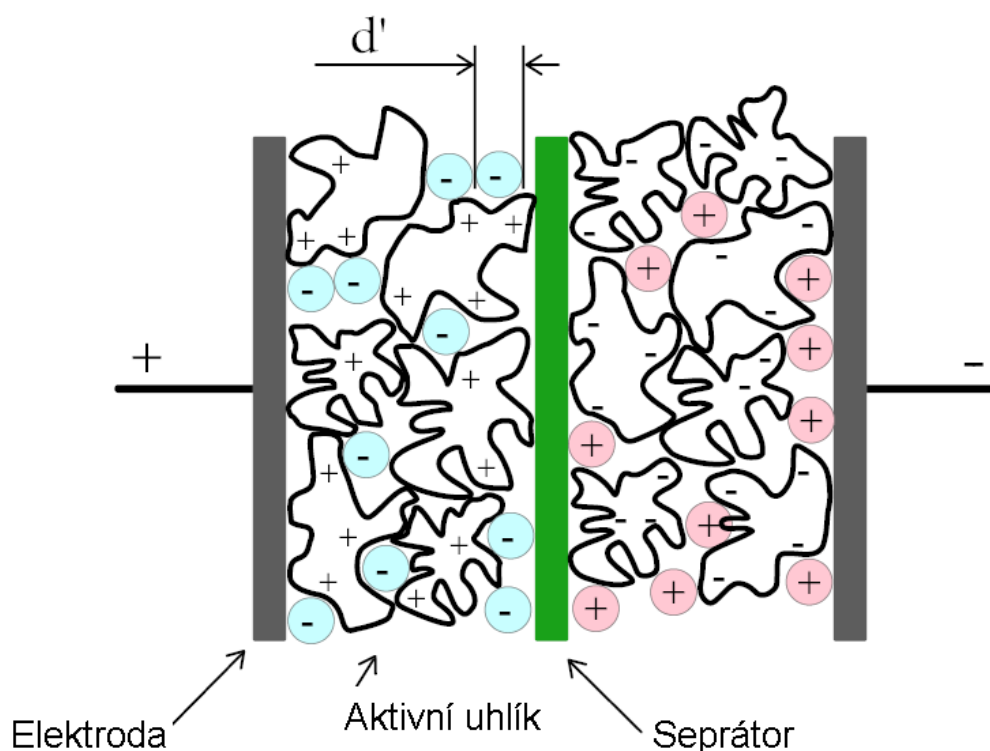
	Olověný článek	Superkondenzátor	Kondenzátor
Nabíjecí čas	1 - 5 h	0,3 - 30 s	0,001 - 0,000001 s
Hustota energie [Wh/kg]	10 - 100	1 - 10	pod 0,1
Počet nabíjecích cyklů	1000	přes 500 000	přes 500 000
Spec. hmotnost [W/kg]	přes 1000	přes 10 000	přes 100 000
Účinnost	0,70 - 0,85	0,85 - 0,98	přes 0,95

2.2 Materiály pro superkondenzátory

2.2.1 Materiál aktivních elektrod

Vhodným materiálem pro aktivní elektrody superkondenzátoru je aktivní uhlík. Důvodem je velká dosažitelná plocha skutečného povrchu (vysoká poréznost), chemická netečnost, elektrická vodivost a relativně nízká cena. Lze dosáhnout povrchu elektrod až $2000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, což při extrémně malé tloušťce dvojvrstvy (do 10 nm) znamená kapacitu řádově tisíců faradů ve velmi malém objemu. Současně také zaručuje velmi nízký odpor přívodních elektrod. Tato vlastnost zaručuje vysokou rychlost nabíjecího a vybíjecího procesu a nízké ohmické ztráty při provozu. Například superkondenzátor s parametry 600 F / 2,3 V má rozměry 4 x 6 x 9 cm a hmotnost pouze 290 g. Jeho měrný výkon (vztažený k objemu i hmotnosti) je tak v porovnání s elektrolytickým kondenzátorem přibližně stokrát vyšší. [2]

Potíže dnešních superkondenzátorů má na svědomí hlavně skutečnost, že póry v uhlíku jsou nesterjnorodé a stále ještě zbytečně velké - obrázek 2.4. Současný výzkum se ubírá k vytvoření elektrod z uhlíkového aerogelu, unikátního materiálu s obrovským vnitřním povrchem. [11]



Obr. 2.4.: Schéma elektrod superkondenzátoru [2]

Pod pojmem aktivní uhlík na vnitřní straně kontaktních elektrod se v dnešní době obvykle skrývá jedna z následujících struktur - tabulka 2.3.

Tab. 2.3.: Používané materiály aktivních elektrod [2] [3]

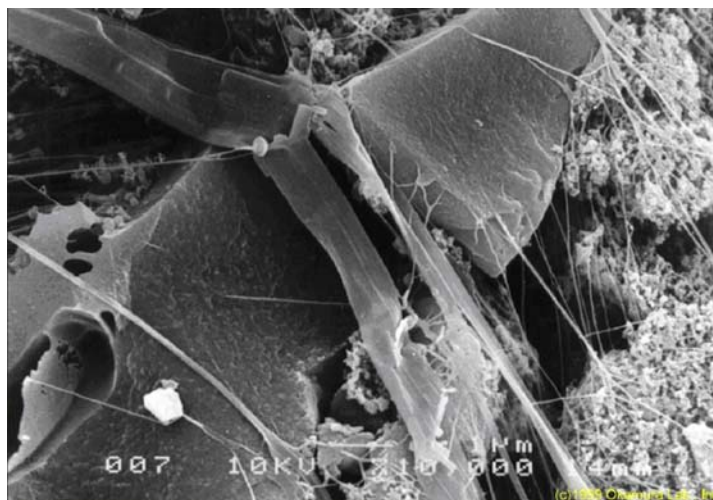
Uhlíkový aerogel (Carbon aerogel)	Uhlíkové polymery	Uhlíkové nanotrubice	Expandovaný grafit	Vulcan XC72 by Cabot corporation
Aerogel je unikátní pevný materiál s nízkou hustotou vzniklý z normálního gelu náhradou kapalné složky vzduchem. Uhlíkový aerogel poskytuje extrémně velkou povrchovou plochu kolo 400 - 2000 m ² .g ⁻¹ .	Polymery se vyznačují redukční-oxidační paměťovým mechanismem (reduction - oxidation storage mechanism) společně se velkou povrchovou oblastí.	Jsou budoucností superkondenzátorů. Uhlíkové nanotrubice mají výbornou pórovitost s póry o velikosti několika nm. Navíc poskytují miniaturní prostory uvnitř trubic, které fungují jako dielektrikum.	Velmi dobrá chemická odolnost, dobrá elektrická vodivost, odolnost proti vysokým teplotám a tlaku, vysoká pórovitost struktury materiálu, dobrá odolnost proti stárnutí.	Má vzhled černého prášku nebo granulí. Je stabilní a při kontaktu se silnými oxidačními činidly může reagovat exotermicky. Může být vystaven teplotám až do výše 300 °C.

Možnosti dalšího zlepšení kapacity superkondenzátorů nabízejí zejména nanotechnologie. Pórovitý uhlík by mohla nahradit jakási plástev, sestavená z obrovského množství uhlíkových nanotubic, jejichž průměr představuje desetitisíciny průměru lidského vlasu. Díky tomu patrně půjde skladovat elektřinu doslova na atomové úrovni, a tak docílit kapacity srovnatelnou s nejlepšími chemickými akumulátory, nebo i větší, při podstatně nižší hmotnosti. Tuto myšlenku v současnosti rozvíjí několik předních vědeckých pracovišť. Patrně nejdál je skupina odborníků z amerického Massachusetts Institute of Technology (MIT). Snaží se uspořádat uhlíkové nanotrubice do rovnoběžně uspořádaných "pláství" a získat tak v malém objemu obrovský vnitřní povrch." Tato konfigurace umožní získat superkondenzátory se stejnou nebo ještě větší hustotou energie, jakou disponují dnešní běžné baterie, " konstatuje Joel E. Schindall, profesor na katedře elektroinženýrství a počítačů MIT. V současnosti ale není problém ani tak technický, jako spíš ekonomický. Nanomateriály jsou totiž stokrát až tisíckrát dražší než suroviny pro elektrody současných superkondenzátorů. Vědci z MIT ale věří, že čas, kdy kondenzátorová baterie z nanovláken bude stejně drahá jako dnešní běžné články, jednou přijde. [11]

2.2.2 Pojivo materiálu aktivních elektrod

Strukturu vnitřní strany elektrody, která se skládá z mikroporézních částic aktivního uhlíku, je nutné udržet na povrchu vnější části elektrody. K tomu se použije pojivo, které zároveň zpevňuje strukturu částic aktivního uhlíku, aby při činnosti superkondenzátoru nebyla rozbita interkalací iontů disociovaného elektrolytu.

Na ústavu elektrotechnologie fakulty elektrotechnologie a komunikačních technologií VUT v Brně pod záštitou české sekce The Electrochemical Society se zkoumají vlastnosti teflonové emulze PTFE 60 %. Je to materiál, který vytváří drobné vlásečnice - obrázek 2.5. Ty drží jednotlivé částice uhlíku a zajišťují dobrou stálost struktury i dostatečnou adhezi k vnější části elektrody. Její nevýhodou je, že příliš zalepí povrch struktury aktivní elektrody, čímž sníží její aktivní plochu, která se podílí na vzniku elektrické dvojvrstvy. Teflonová emulze je elektricky nevodivá a zvyšuje vnitřní odpor elektrody, což vede také ke snížení kapacity. Proto se uvažuje o možnosti použít vodivé polymery jako nový druh pojiva pro superkondenzátory. Také se zkoumaly různé druhy vodivých laků, které se ale jako vhodné pojivo neosvědčily. Tyto materiály byly zkoumány Janem Stejskalem. Výsledky měření vodivých laků jsou sepsány v jeho diplomové práci - [20].



Obr. 2.5.: Uhlíková struktura pojena vlásečnicemi teflonové emulze [7]

2.2.3 Elektrolyt

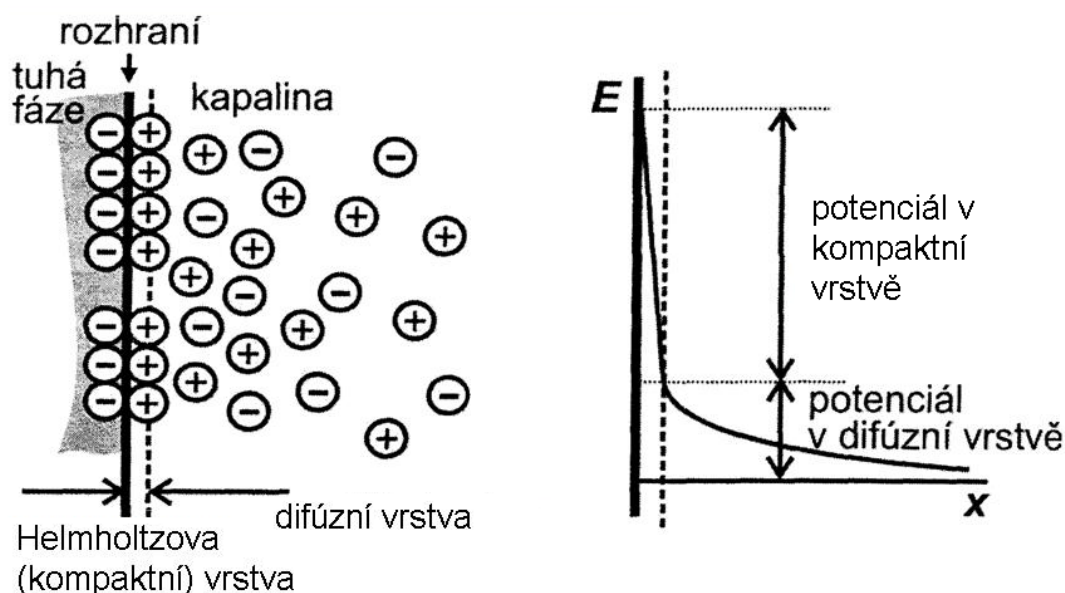
Elektrolyty jsou roztoky nebo taveniny, které vedou elektrický proud. Vznikají obvykle rozpuštěním iontových sloučenin v polárních rozpouštědlech. V elektrolytech nepřenášejí proud elektrony jako u kovů (vodičů elektronové), ale ionty. Ionty jsou proti elektronům větší, jejich pohyblivost je menší, takže vodivost je u elektrolytů nižší než u kovů. Proto jsou elektrolyty označovány jako vodiče iontové. [19]

2.3 Elektrická dvojvrstva – Electrical double layer (EDL)

2.3.1 Princip vzniku

Elektrické dipóly ležící na ploše se označují jako elektrická dvojvrstva. [12] Elektrická dvojvrstva je útvar složený ze dvou opačně nabitých vrstev, které vznikají při styku nabitého povrchu tuhé látky s roztokem elektrolytu. Nabitý povrch tuhé látky tvoří tzv. vnitřní vrstvu, k níž jsou elektrostatickými a adsorpčními silami přitahovány ionty převážně opačného znaménka, jejichž náboj neutralizuje náboj povrchu tzv. vnější vrstva. [13]

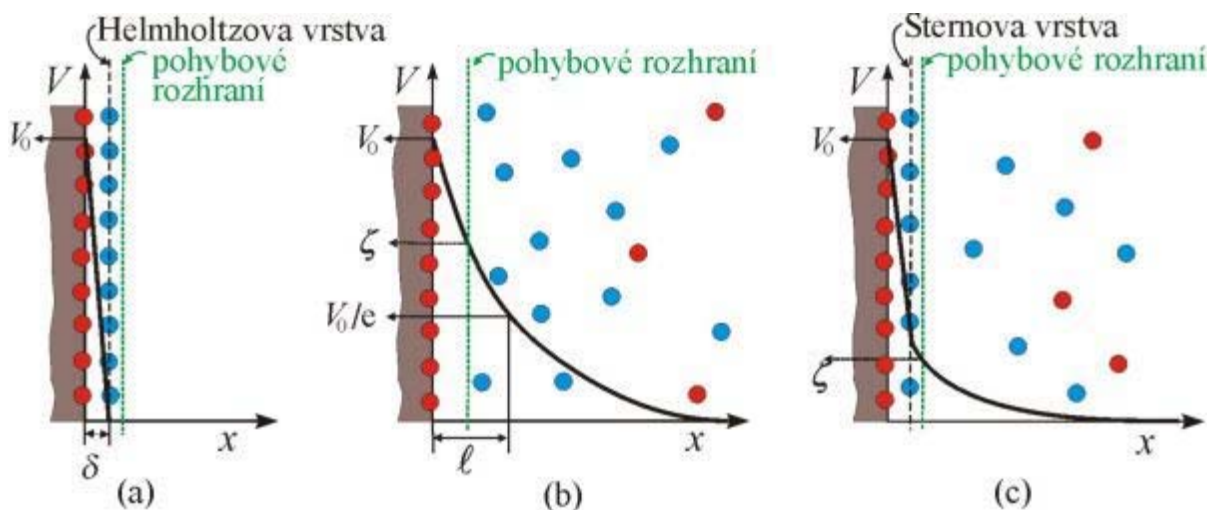
V mezifázi elektrodového materiálu a elektrolytu se elektrostatickými interakcemi vytvoří útvar, který se nazývá elektrická dvojvrstva (electric double layer) - obrázek 2.6. V těsném okolí mezifáze vzniknou dvě vrstvy orientovaných nábojů opačného znaménka, jedna v elektrodovém materiálu a druhá v přiléhajícím elektrolytu; v elektrolytu se vrstva ještě v důsledku snadnější pohyblivosti částic rozdělí na vrstvu kompaktní (Helmholtzovu), jejíž tloušťka je určena poloměry částic v nejtěsnějším možném přiblížení k povrchu elektrodového materiálu, a vrstvu difúzní, jejíž tloušťka je podstatně větší a je určena konkurencí mezi intenzitou elektrostatického pole v mezifázi a neuspořádaným pohybem částic v roztoku. Tento útvar se chová jako kondenzátor se svodem a jeho diferenciální kapacita má hodnotu jednotek až stovek $\mu F \cdot cm^{-2}$. Kapacita elektrické dvojvrstvy je samozřejmě výrazně ovlivněna složením elektrolytu a adsorpčními jevy. V difúzní části dvojvrstvy je gradient potenciálu, takže mezi její vnitřní a vnější hranicí vznikne rozdíl potenciálů. [16]



Obr. 2.6.: Schéma elektrické dvojvrstvy [16]

2.3.2 Modely elektrické dvojvrstvy

Byly zpracovány představy o struktuře elektrické dvojvrstvy, formulované na základě analýzy elektrostatických interakcí a tepelného pohybu iontů v elektrické dvojvrstvě. Každý z navržených modelů se přibližuje skutečnosti do určité míry; jejich věrohodnost je posuzována podle toho, jak dalece jsou matematické vztahy a kvalitativní závěry z modelové představy vyplývající ve shodě s experimentálními fakty. [14]



Obr. 2.7.: Modely elektrické dvojvrstvy [14]

(a) Helmholtzův model, (b) Gouyův - Chapmanův model, (c) Sternův model

Helmholtzův model - obrázek 2.7.(a) - náboj vnitřní vrstvy (nabitého povrchu) je úplně kompenzován těsně přiléhající vrstvou protiiontů; plošná hustota náboje této vnější vrstvy je stejná jako plošná hustota náboje nabitého povrchu (elektrická dvojvrstva je obdobou deskového kondenzátoru). Tento první model (1879) popisuje chování reálných systémů při vysokých koncentracích elektrolytů (velké iontové síle roztoku), kdy difuzní Gouyova-Chapmanova vrstva je stlačena a celý náboj vnitřní vrstvy je neutralizován nábojem plošné vnější vrstvy. [14]

Gouyův - Chapmanův model obrázek 2.7.(b) - koncentrace iontů ve vnější vrstvě plynule klesá se vzdáleností od nabitého povrchu. Stav této vrstvy je dán rovnováhou mezi elektrostatickými silami a tepelným pohybem iontů. Za předpokladu, že ionty jsou elektricky nabitě body bez vlastních rozměrů, vypracovali Gouy (1910) a Chapman (1913) matematickou teorii, která popisuje úbytek potenciálu a hustoty náboje v závislosti na vzdálenosti od povrchu. Pro změnu potenciálu V se vzdáleností od povrchu x plyne z jejich teorie vztah:

$$V = V_0 \cdot \exp(-x/l) \quad (1)$$

kde

$$l = \left(\frac{\varepsilon_r \cdot \varepsilon_0 \cdot k_B \cdot T}{e^2 \cdot \sum (z_i^2 \cdot v_{i0})} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{\text{konst}}{I^{\frac{1}{2}}} \quad (2)$$

je tzv. efektivní tloušťka dvojvrstvy (tj. vzdálenost desek, jakou by musel mít kondenzátor, aby měl stejnou kapacitu, $C = \varepsilon_r \cdot \varepsilon_0 / l$, jako uvažovaná dvojvrstva), e - elementární náboj, z_i - počet elementárních nábojů, nesených iontem typu i , v_{i0} - koncentrace (počet částic v jednotce objemu) iontů i v objemové fázi, I - iontová síla roztoku, k_B - Boltzmannova konstanta, ε_r - relativní permitivita prostředí, ε_0 - permitivita vakua a V_0 - potenciál nabitého povrchu. V reálných systémech tvoří difuzní vrstva jenom část vnější vrstvy elektrické dvojvrstvy, ale její význam stoupá při velkých zředěních elektrolytu. [14]

Sternův model - obrázek 2.7.(c) - vnější vrstva elektrické dvojvrstvy se skládá z těsně přiléhající plošné vrstvy (tzv. Sternovy vrstvy), která je tvořena ionty vázanými k vnitřní vrstvě převážně adsorpčními silami (které mají proti silám elektrostatickým krátký dosah) o plošné hustotě náboje σ_1 , která je zpravidla menší než plošný náboj vnitřní vrstvy σ_0 , a z difuzní vrstvy, tvořené ionty vázanými elektrostatickými silami (tato část vnější vrstvy bývá označována jako Gouyova - Chapmanova vrstva), které neutralizují zbytek náboje vnitřní vrstvy. Potenciál dvojvrstvy klesá nejprve prudce na hodnotu potenciálu Sternovy vrstvy a pak pozvolna k nule. Pro závislost poměru nábojů ve vnější a vnitřní plošné vrstvě na iontové síle roztoku I odvodil Stern za zjednodušujících předpokladů vztah (k je konstanta). [14]

$$-\frac{\sigma_1}{\sigma_0} = \frac{\sqrt{I}}{k + \sqrt{I}} \quad (3)$$

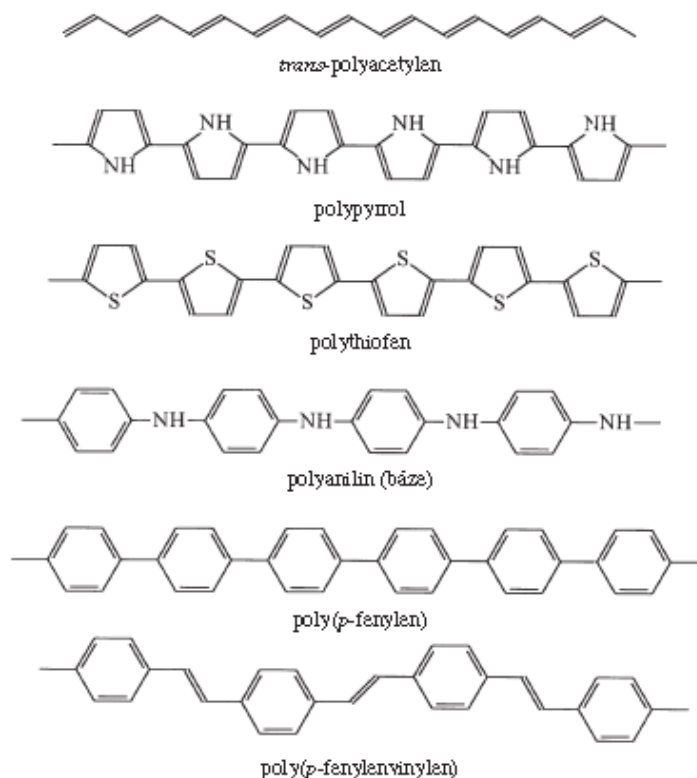
Popis elektrické dvojvrstvy tímto modelem nejlépe odpovídá experimentu, zvláště při středních koncentracích elektrolytů. [14]

2.4 Využití superkondenzátorů

V dnešní době není problém superkondenzátor koupit. Ceny klesají, počet výrobců roste, takže brzy bude superkondenzátor běžnou součástí bateriově napájených přístrojů. Baterie doplněná superkondenzátorem vydrží mnohem déle bez dobíjení, protože budou zajištěny krátkodobé špičkové odběry. Typickým příkladem je digitální fotoaparát, kde při zapnutí a některých činnostech je mnohem větší spotřeba než průměrný odběr. [9] V současné době se superkondenzátory používají pro uložení větrné, solární a vodní energie. [8] Velká role čeká superkondenzátory v automobilovém průmyslu a dopravních systémech. Již dnes např. usnadňují startování nákladních automobilů v tvrdých sibiřských podmínkách, zkoušejí se jako rekuperační akumulátory v madridském metru a v řadě jiných aplikací. Velké kondenzátorové baterie často využívají jako zdroje impulsního výkonu, např. ve fyzikálním výzkumu pro lasery, urychlovače částic nebo termojadernou syntézu. [9]

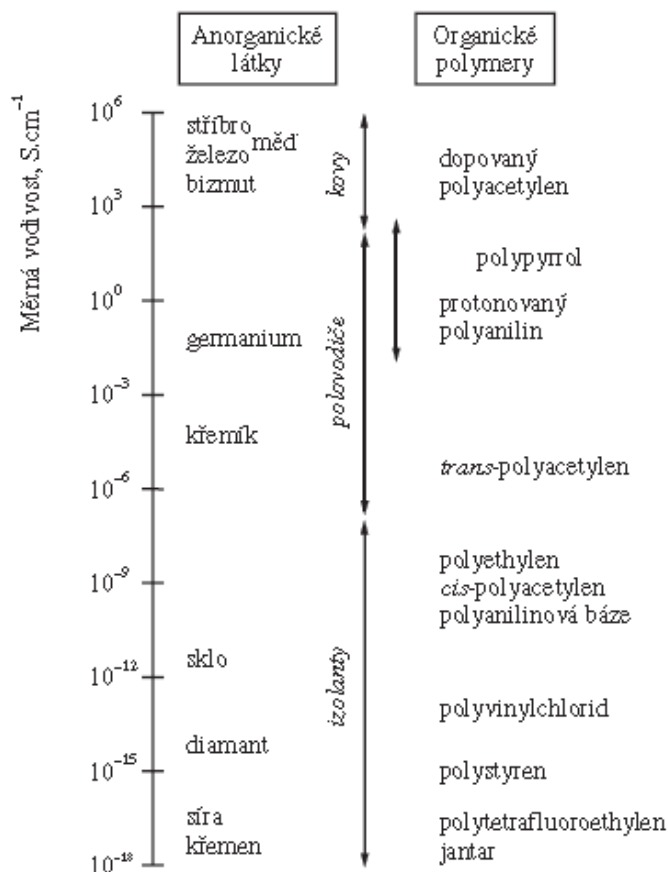
2.5 Vodivé polymery

Polymery se skládají z dlouhých řetězců opakujících se konstitučních jednotek. Běžné polymery, jako je např. polyetylén nebo polyvinylchlorid, jsou nevodivé a používají se jako výborné elektrické izolanty. Existuje však skupina polymerů, které elektricky vodivé jsou. Příkladem je polyacetylen, polypyrrol, polythiofen, polyanilin, polyfenylen či poly(p-fenylenvinylen) – obrázek 2.8. [5]



Obr. 2.8.: Nejdůležitější vodivé polymery [4]

Vodivé polymery jsou tvořeny systémem konjugovaných dvojných vazeb, tj. v jejich struktuře se pravidelně střídají jednoduché a dvojně vazby. Kromě konjugace je dalším nezbytným předpokladem elektrické vodivosti přítomnost nositelů náboje, které zprostředkovávají jeho transport po řetězci. Ty vznikají procesem, který je v analogii s klasickými polovodiči nazýván dopováním. Je však podstatný rozdíl mezi dopováním anorganických a organických polovodičů. U anorganických polovodičů již stopové koncentrace dopující látky výrazně ovlivňují elektrické vlastnosti, kdežto u polymerů je potřeba koncentrací řádově vyšších. Elektrická vodivost této skupiny polymerů se pohybuje na úrovni $0,01 - 30 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, tj. je srovnatelná s vodivostí anorganických polovodivých materiálů, jako je např. germanium - obrázek 2.9. Vodivost je tedy mnohonásobně nižší ve srovnání s kovy, jako je měď nebo stříbro, na druhé straně je ale o mnoho řádů vyšší, než je obvyklé u běžných polymerů. [5]

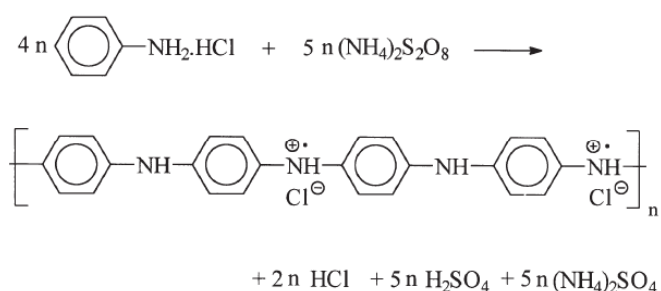


Obr. 2.9.: Elektrická vodivost vybraných anorganických látek a organických polymerů [4]

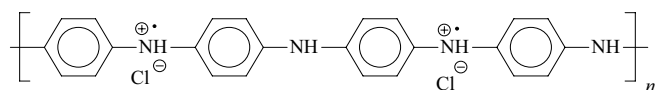
Mezi nejčastěji studované vodivé polymery patří polyacetylen, polypyrrol a polyanilin. Jejich moderní historie začíná v roce 1977, kdy japonský vědec Hideki Shirakawa se svými studenty objevil, že halogenace transpolyacetyleny zvýšila jeho elektrickou vodivost o několik řádů. Polyacetylenové filmy vystavené účinku par jódu vedly k produktu o vodivosti $38 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. U orientovaných polymerních filmů a vláken bylo dosaženo vodivosti až $10^3 - 10^5 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. I přestože je vodivost zejména polyacetylen vysoká, jeho omezená stabilita vedla k určitému posunu pozornosti ve prospěch mnohem stabilnějších polymerů, polyanilinu a polypyrrolu. Rovněž prvotní představy o tom, že vodivé polymery by mohly zastoupit kovy, byly záhy opuštěny. Nahradily je realističtější a přitažlivější vize - více než samotná vodivost je zajímavější schopnost vodivých polymerů měnit svou vodivost v reakci na vnější prostředí. Proto se také někdy nazývají „intelligentními“ polymery. Za objev a rozvoj vodivých polymerů byla udělena americkému fyzikovi Heegerovi z Kalifornské univerzity v Santa Barbaře, americkému chemikovi MacDiarmidovi z Pensylvánské univerzity ve Philadelphii a japonskému chemikovi Shirakawovi z univerzity v Cukubě Nobelova cena za chemii za rok 2000. [5]

2.5.1 Polyanilin a jeho historie

Polyanilin se připravuje oxidací anilinu. Anilin byl jako produkt pyrolytické destilace indiga získán v roce 1826 německým chemikem Unverdorbenem. Důvodem jeho přípravy bylo objasnění struktury indiga a snaha o syntézu tohoto přírodního barviva. Při studiu chemických vlastností anilinu byly již roku 1840 popsány zelené oxidační produkty, které bychom v dnešní terminologii nazvali polyanilinem. Polyanilin je proto pravděpodobně nejstarším syntetickým polymerem, který kdy člověk vůbec vyrobil. V roce 1856 připravil britský chemik Perkin oxidací anilinu první syntetické průmyslově vyráběné barvivo, mauvein, které je tak s polyanilinem historicky i strukturně spřízněno. V roce 1862 britský profesor chemie Letheby při toxikologické identifikaci anilinu provedl elektrochemickou oxidaci, která vedla k alkalizaci následně k modrému zabarvení produktu typickému pro polyanilinovou bázi. Britští chemici Green a Woodhead navrhli v roce 1910 pro oxidační produkty anilinu strukturu oktameru; polymery tehdy ještě známy nebyly. Názvy jednotlivých oxidačních forem, nazvaných leukoemeraldin, emeraldin a pernigranilin - obrázek 2.12. jsou v současnosti používány i pro odpovídající polymery. Název emeraldin (z angl. „Esmerald“ = smaragd) byl inspirován brilantním zeleným zbarvením nejběžnější formy polyanilinu. Polyanilin se připravuje oxidací anilinu peroxydvojsíranem amonným v kyselém vodném prostředí - obrázek 2.10. Typický vodivý polymer, polyanilin - obrázek 2.11. [5]



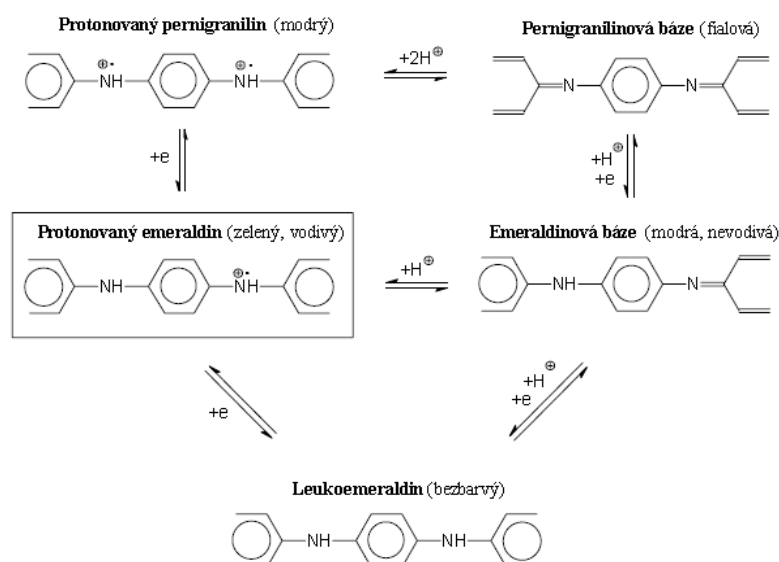
Obr. 2.10.: Oxidací anilin hydrochloridu peroxydvojsíranem amonným vzniká polyanilin (emeraldin) hydrochlorid [4]



Obr. 2.11.: Typický vodivý polymer, polyanilin [17]

Polymerní povaha oxidačních produktů anilinu byla prokázána až o mnoho desítek let později. Polyanilinové řetězce jsou složeny ze stovek anilinových konstitučních jednotek a jde tedy o plnohodnotné polymery. Syntetické postupy vedoucí k polyanilinu byly popsány

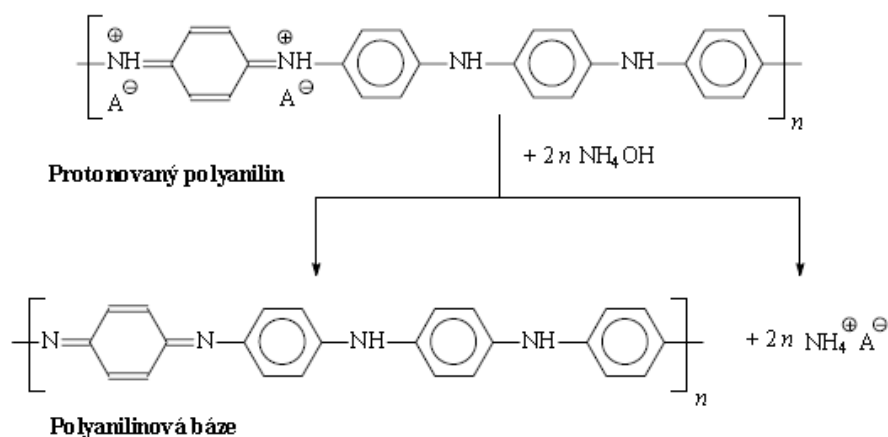
v Československu Honzlem a spol. již v roce 1968. Rostoucí zájem o vodivé polymery se ale projevil až na konci sedmdesátých let dvacátého století poté, co budoucí laureáti Nobelovy ceny za chemii publikovali práce o polyacetylenu. [5]



Obr. 2.12.: Formy polyanilinu: polyanilin existuje v základní stabilní emeraldinové formě. Esmeraldin může být oxidován na pernigranilin nebo redukován na leukoemeraldin. U Emeraldinu a pernigranilinu existuje vždy protonová forma a odpovídající báze. [5]

2.5.2 Formy polyanilinu

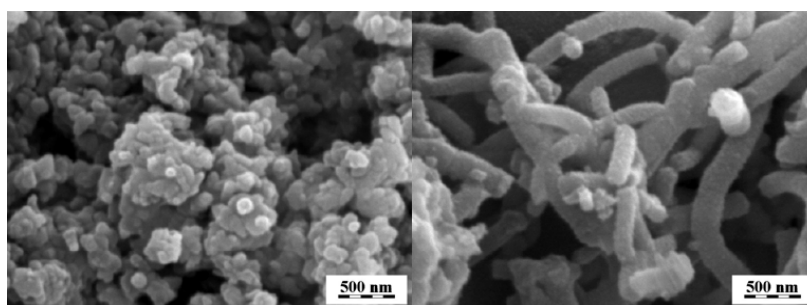
Polyanilin existuje v řadě forem, které se navzájem liší stupněm oxidace či protonace - obrázek 2.12. Odebíráním nebo dodáváním elektronů chemickou či elektrochemickou oxidací a redukcí lze získat formy s různou chemickou strukturou, stabilitou, zbarvením a elektrickými vlastnostmi. Nejcharakterističtější je však přechod mezi vodivou zelenou formou a nevodivou modrou formou - obrázek 2.13., ke kterému dochází při pH 5 - 6. Pokud tedy polyanilin po přípravě vystavíme působení alkálií, např. 1 M hydroxidu amonného, změní se vodivost polyanilinu z jednotek $S \cdot \text{cm}^{-1}$ na $\sim 10^{-9} S \cdot \text{cm}^{-1}$, tj. o devět řádů. Tento proces je vratný a bývá využíván při konstrukci aciditních senzorů. [5]



Obr. 2.13.: Vodivá protonová forma polyanilinu přechází v alkalickém prostředí hydroxidu amonného na nevodivou polyanilinovou bázi [5]

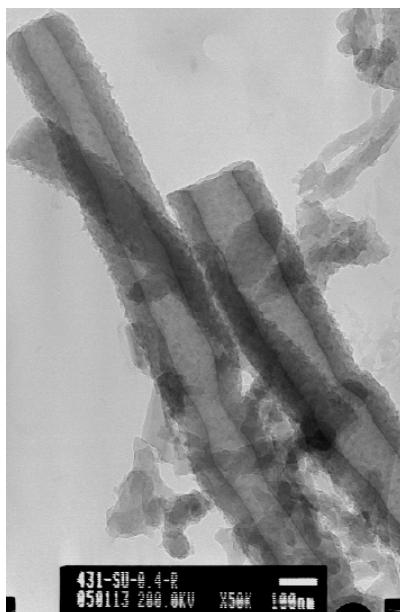
2.5.3 Morfologie polyanilinu

Při polymerizaci v silně kyselém prostředí vzniká polyanilin v granulární podobě. Při snížené kyselosti vznikají polyanilinové nanotrúbky, ve kterých vidíme vhodnost použití pro superkondenzátory - obrázek 2.14. [5]

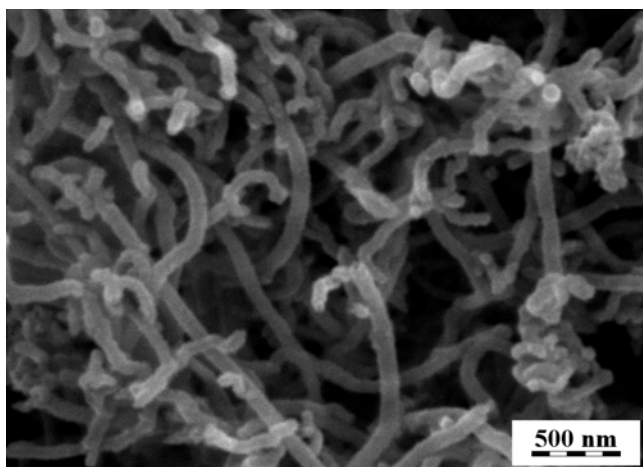


Obr. 2.14.: Granulární forma polyanilinu (vlevo) . Nanotrúbky (vpravo). [5]

Vzniklé nanotrúbky mají vnější průměr 100 - 200 nm a délku až několik mikrometrů. Otvor uvnitř nanotrúbek o velikosti až 100 nm je dobře vidět na snímku pořízeném transmisí elektronovou mikroskopií - obrázek 2.15. Proč a jak takovéto nanotrúbky vznikají, je předmětem současného výzkumu. Změnou morfologie na úrovni nano rozměrů může poskytnout materiály se zcela novými vlastnostmi, které nemají obdobu v makroskopickém světě. Vodivé polymery proto nabývají na zajímavosti nejen díky svým elektrickým vlastnostem a schopnosti reagovat na vnější podněty, ale i díky nanostrukturám, které vytvářejí. Výzkumy ukazují na možnost pokrýt uhlíkové nanotrúbky polyanilinem - obrázek 2.16. [5]



Obr. 2.15.: Polyanilinové nanotrúbky zobrazené transmisí elektronovou mikroskopií [5]



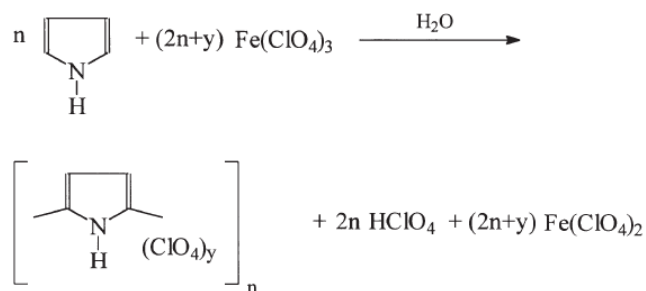
Obr. 2.16.: Uhlíkové nanotrúbky pokryté polyanilínem [17]

2.5.4 Polypyrrol a jeho historie

Chemická oxidace pyrrolu, popsaná již v roce 1887, poskytla oligomerní produkty. Italští chemici publikovali v roce 1916 informace o tom, že pyrrol polymerizuje v kyselém prostředí oxidací peroxidem vodíku za vzniku nerozpustné „pyrrolové černi“. Pratessi uvádí složení polypyrrolu následovně: $C_{4,0-4,5}H_{3,0-4,5}N_{1,0}O_{1,0-1,5}$. Vzhledem k přítomnosti kyslíku je patrné, že struktura uváděná v - obrázek 2.8. je idealizovaná. Další významné období v rozvoji vodivých polymerů nastalo po roce 1979, kdy Diaz a spol. publikovali elektrochemický

způsob přípravy polypyrrolu. Touto cestou byly na počátku osmdesátých let minulého století připraveny i další vodivé polymery, včetně polyanilinu. Elektrochemicky se polypyrrol připravoval z roztoku monomeru v acetonitrilu nebo propylenkarbonátu s malým obsahem vody za přítomnosti dopantu, např. tetramethylamonium tetrafluoroborátu. Na platinové elektrodě vznikl film, jehož měrná vodivost dosahovala až $100 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Studium struktury se zjistilo, že jde o polymer obsahující pyrrolová jádra, která jsou spojena v α a α' pozicích do polymerního řetězce - obrázek 2.8. Tento závěr je podložen chemickými důkazy. Oxidační degradace polypyrrolu poskytuje pyrroldikarboxylovou kyselinu s karboxylovými skupinami vázanými α a α' polohách na pyrrolovém jádře a pouze malou frakci kyseliny s karboxylovou skupinou vázanou v β -poloze. Dalším důkazem je fakt, že α, α' -disubstituované pyrroly nepolymerizují. Polymerizací pyrrolu se substituentem v α pozici se získává rozpustný dimer a nikoliv polymerní film, N-substituovaný pyrrol naopak polymeruje hladce. [4]

Již v roce 1982 byly publikovány práce popisující elektrochemickou syntézu polypyrrolu ve vodných roztocích. Mechanismus elektrochemické polymerizace pyrrolu však doposud není zcela objasněný. Předpokládá se, že v prvním kroku vzniká kation radikál pyrrolu. Vytvořený kation radikál reaguje s dalším kation radikálem za vzniku dimeru při současné eliminaci dvou protonů. Propagace řetězce probíhá jako rekombinace radikálového dimeru s dalšími kation radikály při současné deprotonaci. Řídícím krokem polymerizace je pomalá dimerizace kation radikálů. Anionty dopantů i polární molekuly vody přítomné v elektrolytu snižují elektrostatické odpuzivé síly a ulehčují dimerizaci. Konjugovaný polypyrrolový řetězec obsahuje v průměru jeden kladný náboj na každé třetí pyrrolové jednotce, přičemž tento náboj je kompenzován aniontem dopující soli. K přípravě většího množství polypyrrolu je chemická polymerizace výhodnější než elektrochemická. Zdokonalení chemické přípravy polypyrrolu a získání produktu s dobrou vodivostí se věnují mnohé laboratoře i v současnosti. Při chemické polymerizaci pyrrolu je možné použít celou řadu oxidačních činidel - peroxydvojsíran amonný, peroxid vodíku a různé druhy solí obsahující kovy přechodových iontů, např. Fe^{3+} , Cu^{2+} , Cr^{6+} , Ce^{4+} , Ru^{3+} a Mn^{7+} . V praxi je dávana přednost chloridu železitému díky vyšší měrné vodivosti připraveného polypyrrolu - obrázek 2.17. [4]



Obr. 2.17.: Oxidace pyrrolu chloristanem železitým poskytuje polypyrrol [4]

2.5.5 Polythiofen

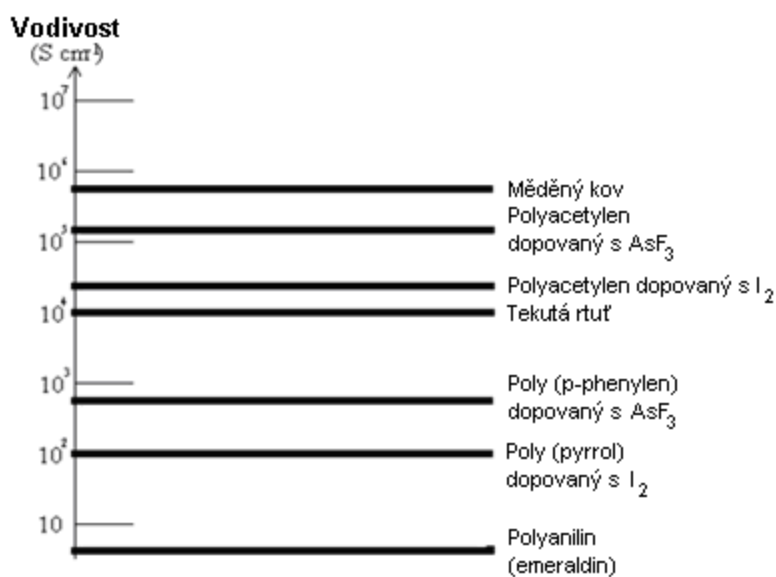
Vodivý organický polymer polythiofen známe již mnoho let. Nicméně teprve nyní se britsko-americkému týmu výzkumníků podařilo připravit ho v podobě, která může v některých aplikacích nahradit v elektronice křemík. Nový materiál je sice méně vodivý než klasický polovodivý křemík, což omezuje možnosti jeho užití, na druhou stranu je práce s ním nesrovnatelně jednodušší. Nepotřebujeme složité přístroje pro litografii za vakua jako pro zpracování křemíku, s polythiofenem stačí tranzistory prostě vytisknout. [18]

2.5.6 Dopování vodivých polymerů

Je známo více než sto polymerů s různým rozsahem elektrické vodivosti. Vodivé polymery jsou charakterizovány konjugovaným systémem vazeb s π - elektrony. Jde o polymery obsahující aromatické řetězce, dvojné vazby, rezonanční struktury a iontové elektronové páry. Příkladem jsou polyacetylen, polyanilin, polythiofen, polypfenylénsulfid a polypyrrol. Většinou nejsou v čisté formě vodivé, ale postačuje dopování pomocí oxidačních, resp. redukčních látek (jako je AsF_5) aby došlo ke změně pásmové struktury a zvýšení vodivosti alespoň na úroveň anorganických polovodičů - tabulka 2.4. Mechanismus působení dopantů je stejný jako u anorganických polovodičů. Výhodou polymerů je, že vodivost se dá výrazně měnit protažením nebo přidáváním různých dopantů. [6]

Tab. 2.4.: Vliv dopantů na měrnou vodivost polymerů

Polymer	Měrná vodivost [$S \cdot cm^{-1}$]	Dopant
Polyanilin	10	BF_4^-
Polypyrrol	100	BF_4^-
Polyacetylen	970	AsF_5
Poly – fenilén	3 000	Na
Polysulfurnitrid	40 000	Br_2



Obr. 2.18.: Vodivost dopovaných polymerů [6]

Predikce vlivu objemového podílu vodivých částic na výslednou vodivost vnitřně kompozitních struktur. Po překročení jisté koncentrace (perkolační práh) dochází náhle ke zvýšení vodivosti o několik řádů, a přiblížení k vodivosti částic. Perkolační práh odpovídá koncentraci, kdy částice již vytvoří spojitou vodivou strukturu. Kromě koncentrace vodivých částic záleží také na jejich typu velikosti a tvaru. Pro kulovité částice vede zmenšení jejich průměru k snížení perkolačního prahu. Pro částice, kde je poměr délky a tloušťky větší než 1, vede ke snížení perkolačního prahu zvýšení délky částic. Roli hraje také povrch částic a jejich kompatibilita s polymerem. Dopování polymerů poskytuje možnost k přípravě polymerů s požadovanou vodivostí - obrázek 2.18. [6]

2.6 Fyzikální chemie a elektrochemie

2.6.1 Disperzní soustavy

Disperzní soustavy vznikají intenzivním promísením (disperzí) malých částec látky (disperzním podílem) s prostředím, které je obklopuje (disperzním prostředím). Disperzní soustavy se dělí podle velikosti částic - tabulka 2.5., podle rozdílu ve velikosti částic disperzního podílu na monodisperzní soustavy (disperzní podíl má stejně velké částice) a polydisperzní soustavy (disperzní podíl má různě velké částice), podle počtu fází v disperzní soustavě na homogenní disperze (disperzní podíl tvoří s disperzním prostředím jedinou fázi, v molekulách disperzí jsou disperzním podílem makromolekuly koloidních rozměrů) a heterogenní disperze (disperzní podíl a disperzní prostředí tvoří dvě různé fáze, jde o disperze shluků molekul nebo iontů), podle skupenství složek disperze - tabulka 2.6. nebo podle charakteru disperzního podílu (spojitosti) na gely (spojitý disperzní podíl prostupuje disperzním prostředím) a soli (obsahují diskrétní dispergované částice). [15]

Tab. 2.5.: Rozdělení podle velikosti částic [15]

Rozměr/mm	1	$10^{-1} - 10^{-4}$	$10^{-4} - 10^{-6}$	$10^{-6} - 10^{-7}$
Disperzní soustava	Souvislá látka	Hrubě disperzní	Koloidně disperzní	Analyticky disperzní

Tab. 2.6: Rozdělení podle skupenství složek disperze [15]

Disperzní podíl	Disperzní prostředí		
	Pevné	Kapalné	Plynné
Pevný	Tuhé soli	Lysoly (suspense)	Aerosoly (dýmy)
Kapalný	Kapalné disperze v prostředí tuhých látek	Emulze	Aerosoly (mlhy)
Plynný	Tuhé pěny	Pěny	-

Hrubě disperzní soustavy s kapalným disperzním prostředím a tuhou dispergovanou látkou jsou suspenze. Vznikají rozptýlením těžko rozpustných látek v kapalině. Zředěné suspenze asi do 2 % disperzního podílu se podobají solím, koncentrované asi do 10 % disperzního podílu (pasty) se podobají gelům. Charakteristickým znakem suspenze je, že dochází k samovolnému, ale pomalému oddělení složek směsi (např. sedimentací). Je důležité rozlišovat pojmy suspenze a roztok. U roztoku nikdy nedojde k oddělení jednotlivých složek, protože intermolekulární síly působící mezi jednotlivými částicemi mají podobnou velikost jako interakce mezi molekulami stejného typu. Díky entropii zůstává roztok homogenní i bez dodávání vnější energie, což u suspenze neplatí. U gelu prostupuje disperzní podíl disperzním prostředím. To znamená, že jej tvoří jednotlivé částice. Ireverzibilní gely vznikají z micel koloidů částečným narušením jejich stability. Micely se navzájem propojují styčnými body

v prostoru síťovou strukturou. Tato struktura je dosti jemná. Při přílišném narušení micel může nastat jejich koagulace - vysrážení. Naopak intenzivním protřepáním gelu se vazby mezi micelami naruší, gel ztekutí a vznikne opět lysol. Necháme-li lysol v klidu, mohou se vytvořit opět vazby mezi micelami a vzniká zpět tuhý gel. Tento jev se nazývá tixotropie. Vysušením ireverzibilního gelu dostáváme vysoce porézní xerogel, který je sice schopen adsorbovat značná množství kapaliny, ale do rosolovitého stavu původního gelu se nevrátí. Reverzibilní gely mají disperzní podíl na bázi makromolekul. Příkladem takových gelů jsou kopolymery styrenu a divinylbenzenu, agarosa, polyakrylaid apod. Jejich typickou vlastností je proces bobtnání při styku s rozpouštědlem. Gel nabývá na objemu, stává se rosolovitým a získává elastické vlastnosti. Lze jej zpětně vysušit v xerogel a proces opakovat. [15]

Sol-gel je koloidní suspenze, která může být přeměněna na pevnou látku (gel). Získaný porézní gel je následně chemicky vyčištěn. Žiháním gelu při vysoké teplotě získáme oxidický materiál o vysoké čistotě. Gel může být před transformací dopován různými látkami, což umožňuje připravovat materiály s velkou variabilitou vlastností. Tato metoda je často využívána při přípravě keramických materiálů nebo tenkých filmů z oxidů kovů. Tyto produkty nacházejí uplatnění v optice, elektronice, senzorech a také ve vesmírných projektech. Sol-gel proces slouží převážně pro přípravu skel a keramických materiálů. Jde v podstatě o transformaci kapalného systému (koloidní sol) na pevnou fázi (gel). Tímto způsobem můžeme připravit materiály s velkou variabilitou vlastností: velmi jemné prášky, monolitickou keramiku a skla, keramická vlákna, anorganické membrány, tenké filmy a aerogely. Sol je tvořen pevnými částicemi s rozměry v řádu stovek nanometrů, často se jedná o kovové soli suspendované v kapalně fázi. V typickém vodném sol-procesu je precursor podroben sérii hydrolytických a polymeračních reakcí. Tímto způsobem částice kondenzují a v roztoku vznikají pevné makromolekuly. Materiály získané pomocí sol-gel metod nachází široké uplatnění v praxi. Jednou z největších oblastí jsou tenké filmy. Ty se uplatňují především v materiálech pro optiku, elektrooptické komponenty, ochranné a dekorační povlaky. Díky viskozitě připraveného solu je možné snadno připravit optická a ohnivzdorná keramická vlákna pro optické senzory a tepelnou izolaci. Velmi jemné a homogenní keramické prášky lze získat srážením. Tyto prášky složené z jedné nebo více látek lze vyrobit v rozměrech v řádu mikrometrů a menších. Pomocí sol-gel procesů lze snadno včlenit kovy nebo jejich oxidy do struktury zeolitů. Mezi další oblasti využití těchto materiálů patří keramické membrány pro mikrofiltraci, ultrafiltraci a reversní osmózu. Pokud ze získaného gelu odstraníme rozpouštědlo v superkritických podmínkách (teplota je vyšší než kritická teplota pro dané rozpouštědlo) získáme, tzv. aerogel. Tyto látky jsou velmi porézní a mají nízkou hustotu. Sušením gelů při nižší teplotě (25 - 100 °C) získáme tzv. xerogel. [1]

2.6.2 Rovnováhy v roztocích elektrolytů

Objektem zájmu elektrochemie jsou roztoky elektrolytů. Elektrochemie sleduje rovnováhy a děje, kterých se účastní nabitě částice. Elektrolyt je látka, která se v roztoku rozkládá - disociuje na ionty. Přítomnost volných iontů má za následek elektrickou vodivost roztoku. Elektrochemie se rovněž zabývá heterogenními soustavami, ve kterých jsou ve styku s roztokem elektrolytu jiné fáze, například v podobě elektrod. Elektrolyty se dělí na Silné elektrolyty (obsahují pouze ionty, disociace proběhla zcela) a Slabé elektrolyty (obsahují jak ionty, tak nedisociované molekuly). Elektrolytická disociace je rozpad iontových látek na jednotlivé ionty vlivem polárního rozpouštědla. Tento děj probíhá ve dvou krocích. Zaprvé jde o rozklad krystalové mřížky (molekuly rozpouštědla vytrhávají z krystalové mřížky jednotlivé atomy) a za druhé jde o obalování (molekuly rozpouštědla solvují tj. obalí atomy látky). K přípravě elektrolytů se používají rozpouštědla. Rozpouštědlo je kapalina, která rozpustí pevnou látku. Rozpouštědla dělíme na polární a nepolární podle hodnot jejich relativní permitivity ϵ_R . Polární rozpouštědla mají velkou relativní permitivitu a patří mezi ně např. voda, kyselina octová nebo ethanol. K nepolárním, s malou relativní permitivitou, řadíme např. benzen, petrolether, nebo ether. Ve smyslu proteolytických reakcí můžeme rozdělit rozpouštědla na dvě základní skupiny. Aprotní rozpouštědla se proteolytických reakcí neúčastní (alkany, chloroform). Protická rozpouštědla se proteolytických reakcí účastní. Tato rozpouštědla dělíme na protogení (převládá ochota poskytovat hydrony), protofilní (převládá ochota přijímat hydrony) a na amfiprotní (chovají se jako kyseliny i jako zásady, snadno hydrony odštěpují i přijímají). [15]

V roztocích elektrolytů můžeme sledovat aktivitu iontů. Látková koncentrace c_A udává látkové množství látky A rozpuštěné v jednom litru roztoku. [15]

$$c_A = \frac{n_A}{V} \quad [mol.dm^{-3}] \quad (4)$$

Relativní látková koncentrace $[A]$ je podíl látkové koncentrace A v roztoku a jednotkové standardní koncentrace $c_S = c^0 = 1 \text{ mol.dm}^{-3}$. Zapisuje se pomocí hranatých závorek, do kterých je uzavřen vzorec rozpuštěné složky. Obvykle je chápána koncentrace vyjádřená hranatou závorkou jako rovnovážná. Není-li tomu tak, je dobré použít vhodného srozumitelného indexování. Např. index $_0$ v $[LiClO_4]_0$ určuje analytickou relativní neboli celkovou relativní látkovou koncentraci chloristanu lithného, kterou bychom uváděli jako číselný údaj na nádobce s kyselinou, zatímco $[LiClO_4]$ udává rovnovážnou relativní látkovou

koncentraci nedisociovaného chloristanu lithného, který je v rovnováze s disociovanou formou kyseliny. [15]

$$[A] = \frac{c_A}{c^0} \quad (\text{rovnovážná) relativní látková koncentrace} \quad (5)$$

Ionty v reálném roztoku na sebe působí a brání si v účincích, které se projevují navenek a určují vlastnosti roztoku. Proto se reálný roztok chová jako by jeho koncentrace byla nižší než ve skutečnosti je. To se projevuje tím výrazněji, čím je roztok koncentrovanější. Proto by se ve výrazech, kde se vyskytuje koncentrace, měla místo ní dosadit hodnota nižší. Relativní látkovou koncentraci korigovanou na reálné chování nazveme aktivitou a . Vypočteme ji jako součin relativní látkové koncentrace a aktivního koeficientu γ , který v sobě zahrnuje uvedenou korekci. [15]

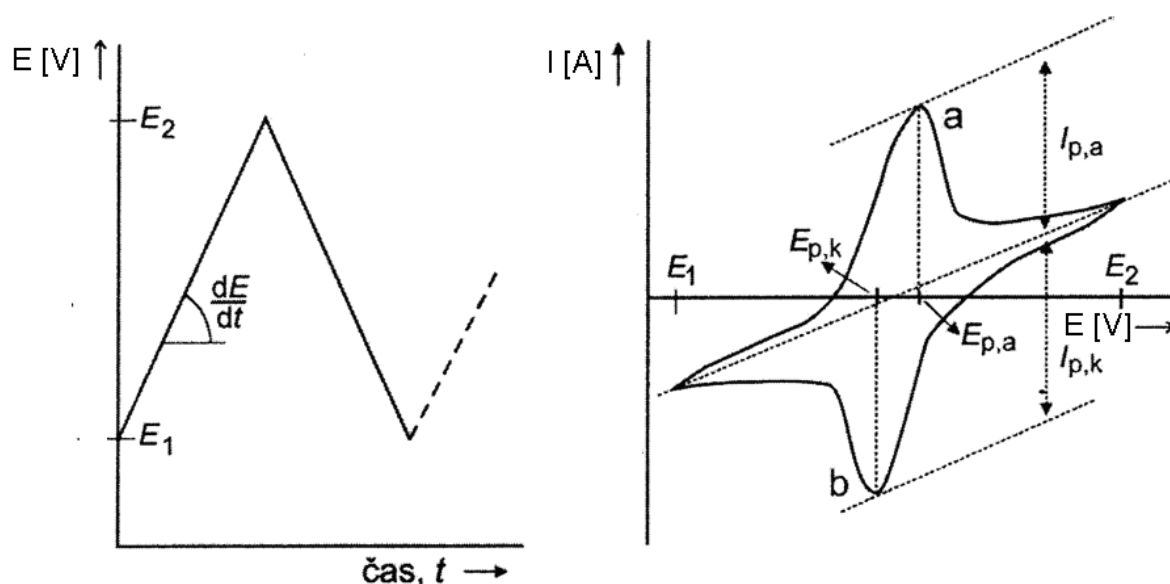
$$a_A = \gamma_A \cdot [A] \quad (6)$$

Aktivní koeficient γ nabývá hodnot od 0 do 1. S klesající koncentrací elektrolytu roste, protože ionty na sebe méně působí, jsou-li navzájem více vzdáleny. V silně zředěných roztocích je aktivní koeficient jednotkový a aktivita je shodná s relativní látkovou koncentrací. [15]

2.6.3 Cyklická voltametrie

Cyklická voltametrie (cyclic voltammetry) je metoda, při níž se na stacionární elektrodu v nemíchaném roztoku vkládá potenciál trojúhelníkového průběhu s rychlostí změny (rychlostí polarizace) dE/dt - obrázek 2.19. Polarizační křivky mají tvar píku, viz výše, a proud píku závisí na rychlosti časové změny potenciálu. V důsledku toho, že difúze je relativně pomalý transportní proces, při dostatečně vysoké rychlosti polarizace nestačí produkty elektrodové reakce zcela oddifundovat od elektrody a za vhodných podmínek je lze při opačném směru potenciálové změny detekovat. Přímé analytické využití metody je malé, hlavní význam má při studiu elektrodových reakcí. Z průběhu katodických a anodických křivek je možno usuzovat na mechanismus elektrodové reakce, např. posuzovat její reverzibilitu. Pro reverzibilní reakci platí:

1. rozdíl potenciálů anodického a katodického píku $E_{p,a} - E_{p,k} = 0,059/n$;
2. podíl proudů anodického a katodického píku: $I_{p,a} / I_{p,k} = 1$;
3. potenciál píku je nezávislý na rychlosti změny potenciálu, dE/dt , a je o $28,5/n$ mV negativnější (u katodického) či pozitivnější (u anodického píku) než půlvlnový potenciál. Pro ireverzibilní děj závisí rozdíl potenciálů anodického a katodického píku na rychlosti polarizace, dE/dt , a hodnotách α a k^0 charakterizujících ireverzibilní děj, přičemž z této závislosti lze uvedené parametry určit. Přímá úměra mezi výškou píku a odmocninou z rychlosti polarizace, $(dE/dt)^{1/2}$, platí pouze u dějů řízených difúzí. U dějů kontrolovaných adsorpcí (při nichž je elektrochemicky přeměňována látka adsorbovaná na povrchu pracovní elektrody) je výška píku přímo úměrná rychlosti polarizace, tj. dE/dt . [16]



Obr. 2.19.: Potenciálový program a proudová odezva při cyklické voltametii. V uvedeném příkladě je na cyklickém voltamogramu vidět, jak jsou produkty vzniklé oxidací (pík a) při opačném směru potenciálové změny redukovány (pík b) [16]

3 Praktická část

3.1 *Nová technologie přípravy elektrod*

V laboratoři byly připraveny dva vzorky elektrod. Jako pojivo byla použito 60 % PTFE. První elektroda byla připravena klasickou technologií. Druhá elektroda byla připravena ze směsi, která se rozdělila na dvě části. Pojivo bylo přidáno pouze do jedné části. Druhá polovina byla aktivována bez pojiva a teprve potom smísena s první částí. Předpokládalo se tak jakési obalení částic uhlíku s pojivem, nezálepenými částicemi uhlíku, což mělo vést ke získání větší aktivní plochy podílející se na vzniku elektrické dvojvrstvy.

3.1.1 *Postup přípravy směsi*

Byly připraveny dva druhy směsi. Jeden již známou technologií. Do kádinky se vloží 1 g expandovaného grafitu Bochemie 11/2006, zalije se 300 ml destilované vody a přidá se 3,5 ml isopropylalkoholu pro lepší smáčivost částic uhlíku. Kádinka se umístí na magnetickou míchačku a směs se nechá míchat po dobu 60 minut při teplotě 100 °C. Po uplynutí této doby se vypne topné těleso míchačky a do kádinky se přidá 23 µl 60 % PTFE. Směs s pojivem se při laboratorní teplotě míchá po dobu 30 minut. Aktivovaná směs se nechá 24 hodin odstát. Poté se filtrací oddělí pevná složka od kapalné. Pevná složka se vysuší v laboratorní peci. Suší se po dobu 2 hodin při teplotě 130 °C.

Druhý druh směsi k výrobě elektrody novou technologií byl připraven obdobným způsobem. Do jedné kádinky se vloží 0,5 g expandovaného grafitu Bochemie 11/2006, zalije se 150 ml destilované vody a přidá se 1,75 ml isopropylalkoholu. Směs se míchá 60 minut při teplotě 100 °C. Potom se vypne topné těleso a přidá se 11,5 µl 60 % PTFE. Směs s teflonovou emulzí se míchá po dobu 30 minut při laboratorní teplotě. Do druhé kádinky se vloží 0,5 g expandovaného grafitu Bochemie 11/2006, zalije se 150 ml destilované vody a přidá se 11,5 µl isopropylalkoholu. Směs se míchá po dobu 60 minut při teplotě 100 °C. Obě aktivované směsi uhlíku se nechají 24 hodin odstát. Poté se filtrací oddělí pevná složka od kapalné u obou kádinek. Pevné složky se vysuší v laboratorní peci. Suší se po dobu 2 hodin při teplotě 130 °C. Teprve potom se obě pevné složky za sucha smísí ve třecí misce, kde dojde k obalení částic uhlíku s pojivem.

3.1.2 *Technologický postup výroby elektrod*

K výrobě elektrody se použije niklová síťka o rozměrech (š x v) cca. 0,8 x 2,5 mm. Ustřižená niklová síťka s těmito rozměry se zváží a hmotnost se zaznamená. Odebere se malé množství připravené aktivované směsi s pojivem a vloží se do Petriho misky. Přidá se optimální

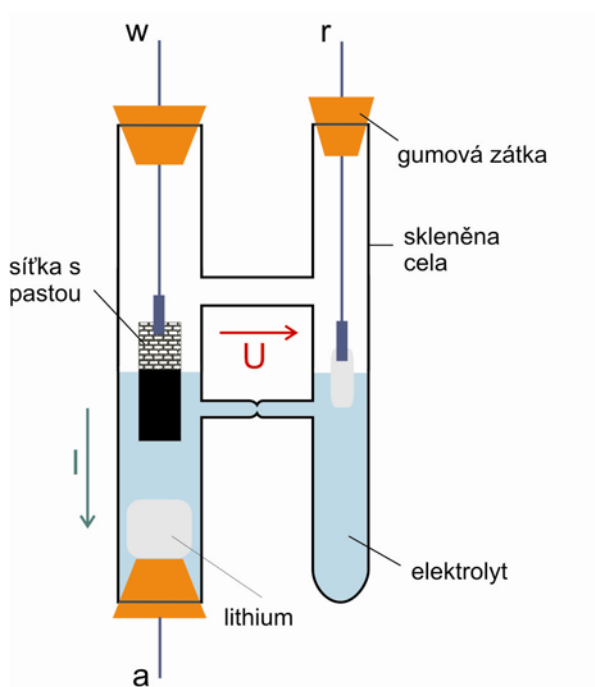
množství isopropylalkoholu. Směs z Petriho misky se nanese asi do 1/3 niklové sítě. Elektroda s aktivní hmotou se zabalí do alobalu a slisuje se tlakem 300 kg.m^{-2} . Taková elektroda se nechá vysušit v laboratorní peci po dobu 30 minut při teplotě 130°C . Výslednou elektrodu zvážíme a hodnotu opět zaznamenáme. Odečtení obou zaznamenaných váhových hodnot se použije k získání výsledné hmotnosti aktivní hmoty na síťce.

3.1.3 Naměřené hodnoty

K měření kapacity bylo použito AUTOLAB PGSTAT12 a program GPES. Kapacita naměřených vzorků se zjistí pomocí metody cyklické voltametrie. Princip této metody je takový, že na kondenzátor se přivede napětí trojúhelníkového průběhu a měří se vybíjecí a nabíjecí proud. Tyto hodnoty se zjistí z dat zaznamenávaných programem GPES. Pro každou elektrodu bylo provedeno pět scanů, každý scan byl uložen a nahrán na CD, které je přílohou této bakalářské práce. Kapacita byla určována vždy z pátého scanu, u kterého byly hodnoty ustálené. Rychlost změny napětí ν [V.s^{-1}] byla pro všechna měření $0,01 \text{ V.s}^{-1}$. Pomocí funkce Interpolate se určí rozdíl nabíjecího a vybíjecího proudu ΔI a tyto hodnoty se dosadí do vzorce (7).

$$C = \frac{1}{2} \frac{\Delta I}{\nu} \quad (7)$$

kde C [F] je kapacita, ΔI [A] je rozdíl nabíjecího a vybíjecího proudu, ν [V.s^{-1}] je scan rate. Pro možnost porovnání jednotlivých elektrod s různými hmotnostmi aktivní elektrodové hmoty, bylo nutné nejprve zvážit elektrodu, pak od ní odečíst hmotnost sítě, a tím byla získána hmotnost samotné aktivní elektrodové hmoty. Poté se pak přímou úměrností zjistí kapacita ve Faradech na gram - [F.g^{-1}]. Zvážená síťka s nanesenou uhlíkovou pastou se umístí do tříelektrodového měřicího systému, jednotlivé elektrody se zapojí - obrázek 3.1.

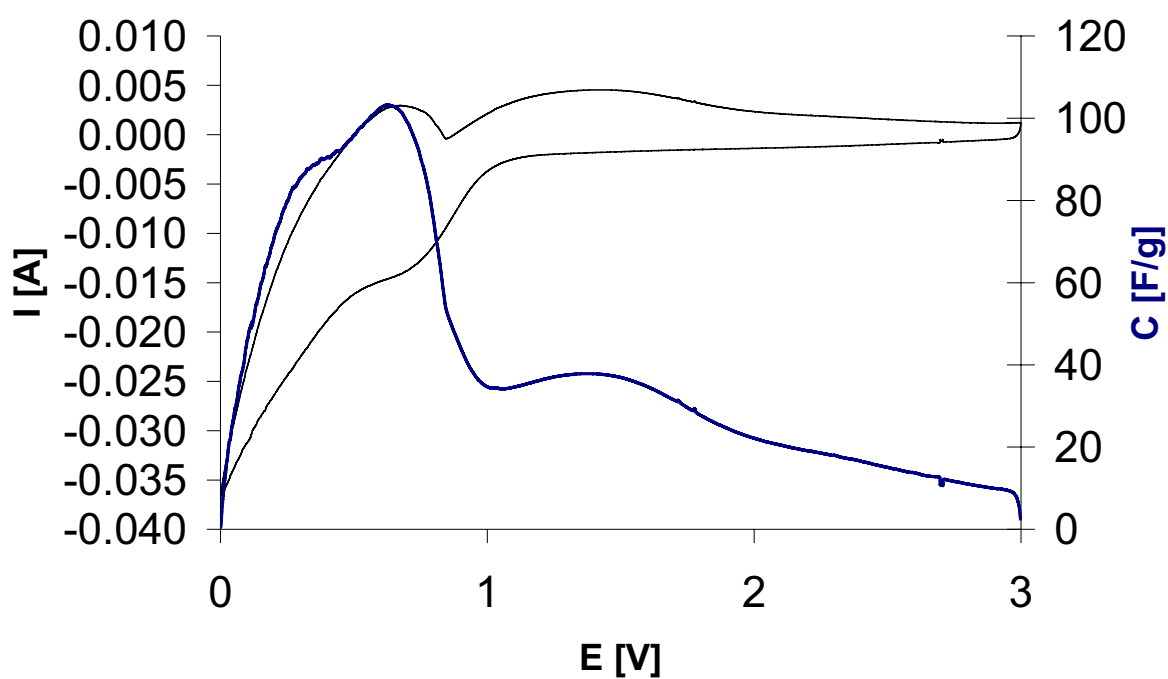


Obr. 3.1.: Třielektroodový měřicí systém, kde w je pracovní elektroda (working electrode), r je referenční elektroda, a je pomocná elektroda (auxiliary electrode) [7]

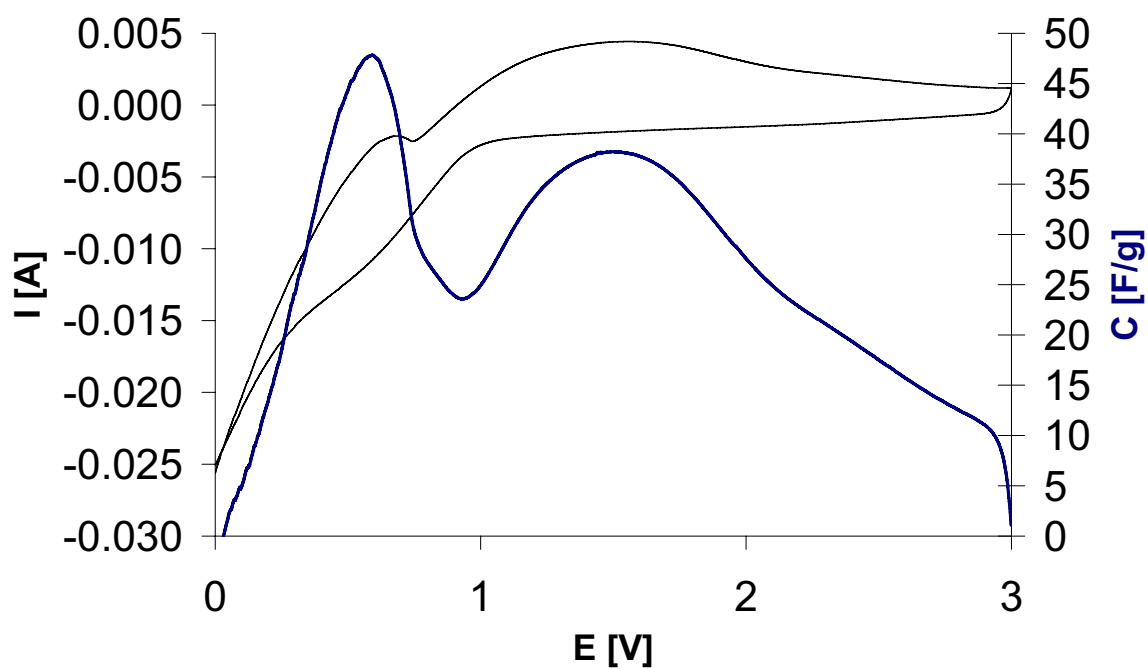
Při tomto uspořádání se potenciál pracovní elektrody měří na referenční elektrodě, proud procházející systémem na pomocné elektrodě. Elektrolytem byl $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$ roztok polypropylenkarbonátu a chloristanu lithného (LiClO_4). Výsledky experimentu přípravy elektrody novou technologií - tabulka 3.1.

Tab. 3.1.: Výsledné kapacity měřených elektrod připravovaných odlišnou technologií při napětí 1,5 V

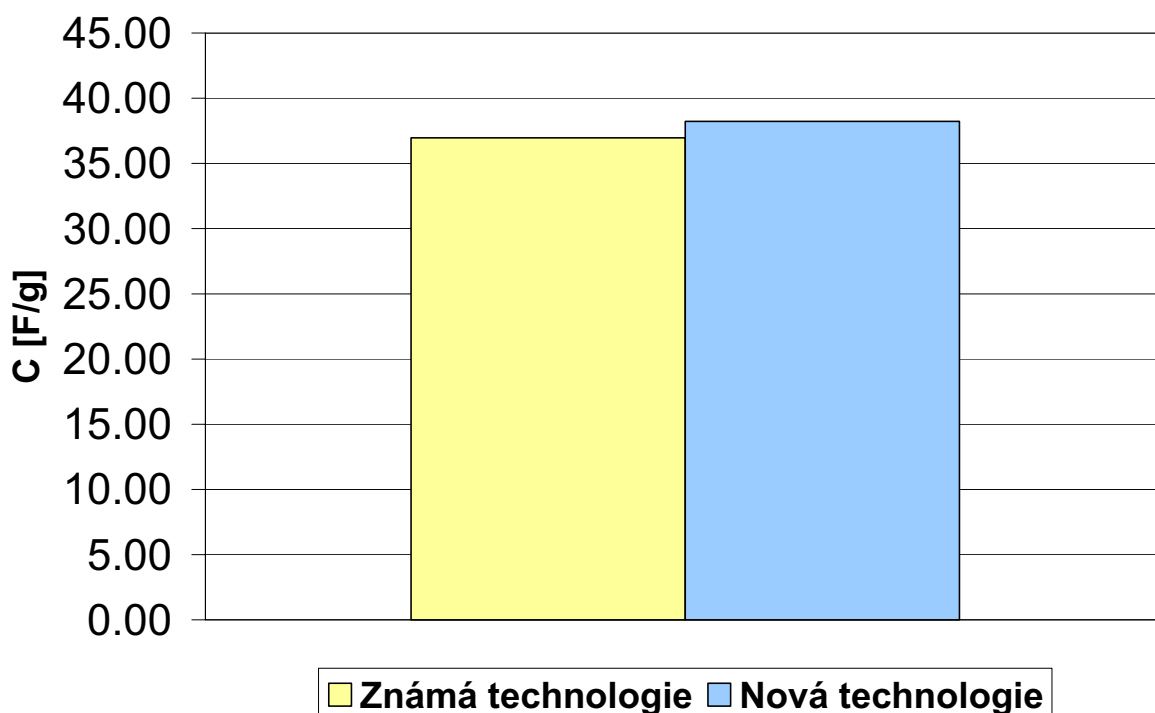
Elektroda	Uhlík s pojivem	Pojivo	Uhlík bez pojiva	Síťka	Síťka s hmotou	Hmota	Scan rate	Proud	Kapacita	Měrná kapacita
Postup	m [g]	V [μl]	m [g]	m_1 [g]	m_2 [g]	Δm [g]	$[\text{V.s}^{-1}]$	ΔI [A]	C [F]	C $[\text{F.g}^{-1}]$
Známy	1,0	23,0	0,0	0,0895	0,0979	0,0084	0,01	0,00621	0,3105	36,96
Nový	0,5	11,5	0,5	0,0896	0,0978	0,0082	0,01	0,00627	0,3135	38,23



Obr. 3.2.: Cyklická voltametrie pro vzorek připravený známou technologií



Obr. 3.3.: Cyklická voltametrie pro vzorek připravený novou technologií



Obr. 3.4 Sloupcový graf porovnání kapacit elektrod při napětí 1,5 V

Experiment ukazuje navýšení kapacity ve faradech na gram při 1,5 V pouze o 3,32 % u nové technologie přípravy elektrody oproti již známé technologii.

3.2 Polyanilin

3.2.1 Syntéza polyanilinu (granulární forma)

Polyanilin byl připraven oxidací anilinu peroxydvojsíranem amonným, tj. z běžných a laciných chemikálií. Reakce probíhala v kyselém vodném prostředí, na vzduchu v otevřené nádobě, při laboratorní teplotě, bez nutnosti zahřívání. Exotermní reakce je ukončena během několika minut a produkt se pak oddělil filtrací. Při skladování má časově neomezenou stálost. Při praktickém provedení se nalije do první kádinky 15 ml anilinu a přidá se 100 ml destilované vody. Do druhé kádinky se nalije 60 ml destilované vody a přidá se 20 ml kyseliny chlorovodíkové. Nakapáním obsahu druhé kádinky do první kádinky s anilinem získáme potřebný anilin hydrochlorid. Do třetí kádinky odvážíme 36 g peroxydvojsíranu amonného a přidáme 50 ml destilované vody. Obsah kádinky se rozmíchá na magnetické míchačce. Takto připravený roztok se nakape do připraveného anilin hydrochloridu. Reakční směs po chvíli zmodrá díky vzniku anilinových oligomerů. Zabarvení se prohlubuje; tvoří se pernigranilinová forma polyanilinu, která po skončení polymerace přechází na konečný

tmavozelený emeraldin. Polymerace proběhne při laboratorní teplotě asi za 10 minut a teplota reakční směsi mírně vzroste. Pozor - použití vyšších koncentrací reakčních složek má za následek zvýšení teploty, a to může vést až k výbuchu. Sraženinu polyanilinu promýváme opakovaně destilovanou vodou až do doby, než se získá neutrální pH polyanilinu. Polyanilin se suší v peci při teplotě 55 °C. Vyšší teploty vedou k degradaci struktury polyanilinu.

3.2.2 Syntéza polyanilinu (nanotrubky)

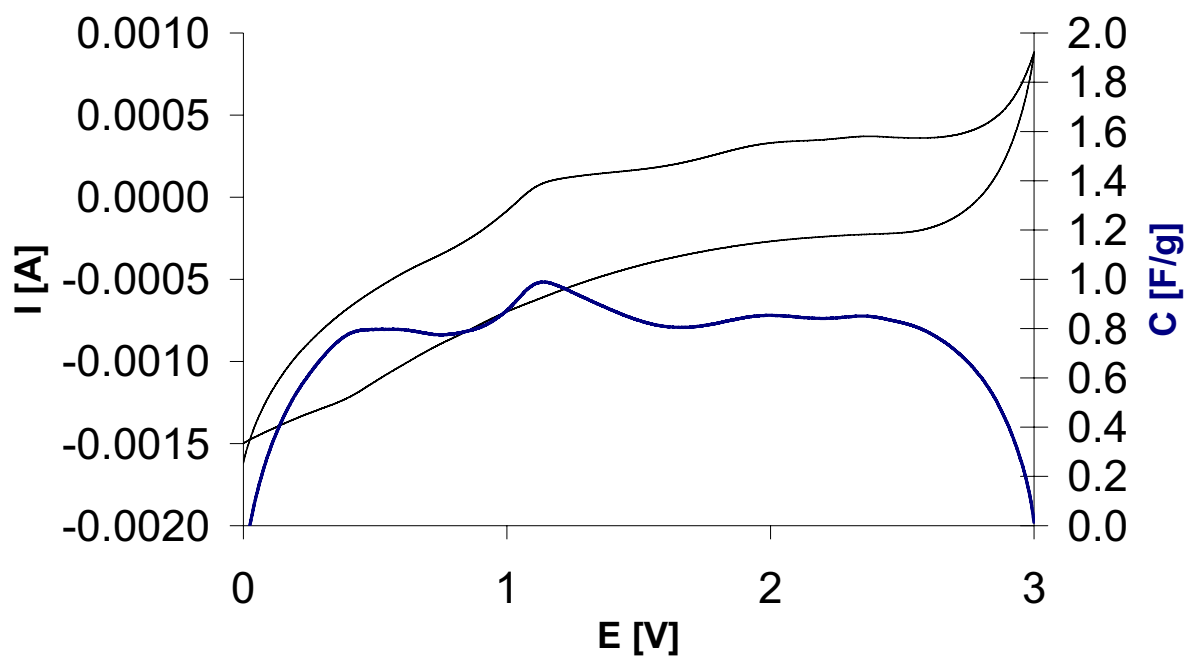
Polyanilin byl připraven oxidací anilinu peroxydvojsíranem amonným, tj. z běžných a laciných chemikálií. Reakce probíhala v kyselém prostředí 99 % kyseliny octové, na vzduchu v otevřené nádobě, při laboratorní teplotě, bez nutnosti zahřívání. Exotermní reakce je ukončena během několika minut a produkt se pak oddělil filtrací. Při skladování má časově neomezenou stálost. Při praktickém provedení se nalije do první kádinky 15 ml anilinu a přidá se 100 ml destilované vody. Do druhé kádinky se nalije 60 ml destilované vody a přidá se 20 ml kyseliny chlorovodíkové. Nakapáním druhé kádinky do první kádinky s anilinem získáme potřebný anilin hydrochlorid. Do třetí kádinky se nalije 30 ml destilované vody a přilije se 9,16 ml 99 % kyseliny octové. Obsah třetí kádinky se přidá do roztoku anilin hydrochloridu. Do čtvrté kádinky odvážíme 36 g peroxydvojsíranu amonného a přidáme 50 ml destilované vody. Obsah kádinky se rozmíchá na magnetické míchačce. Takto připravený roztok se nakape do připraveného anilin hydrochloridu s kyselinou octovou. Reakční směs po chvíli zmodrá díky vzniku anilinových oligomerů. Zabarvení se prohlubuje; tvoří se pernigranilinová forma polyanilinu, která po skončení polymerace přechází na konečný tmavozelený emeraldin. Polymerace proběhne při laboratorní teplotě asi za 10 minut a teplota reakční směsi mírně vzroste. Pozor - použití vyšších koncentrací reakčních složek má za následek zvýšení teploty, a to může vést až k výbuchu. Sraženinu polyanilinu promýváme opakovaně destilovanou vodou až do doby, než se získá neutrální pH polyanilinu. Polyanilin se suší v peci při teplotě 55 °C. Vyšší teploty vedou k degradaci struktury polyanilinu. Pozn. výsledná morfologie polyanilinu nebyla ověřena elektronovou mikroskopií. Při syntéze se vycházelo ze zkušeností a rad autorů sepsaných v odborné literatuře [4].

3.2.3 Srovnání morfologií polyanilinu

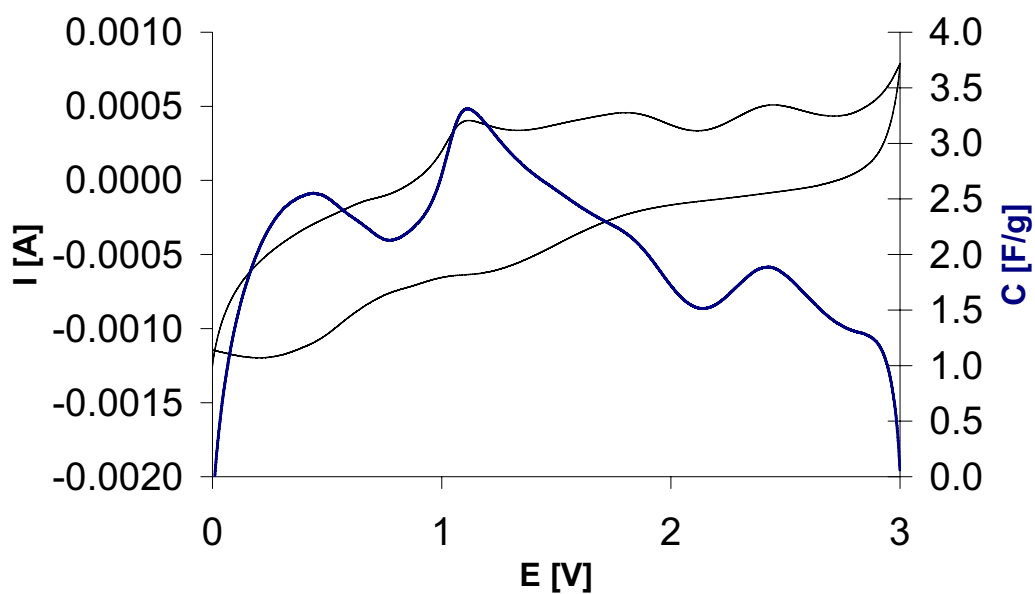
V elektrochemické laboratoři byly připraveny dvě různé morfologie vodivého polymeru polyanilinu. Tyto hmoty byly nanесeny na niklovou síťku. Připravené elektrody byly proměřeny cyklickou voltamérií. Výsledky měření - tabulka 3.2.

Tab. 3.2.: Výsledné kapacity měřených elektrod s polyanilinem při napětí 1,5 V

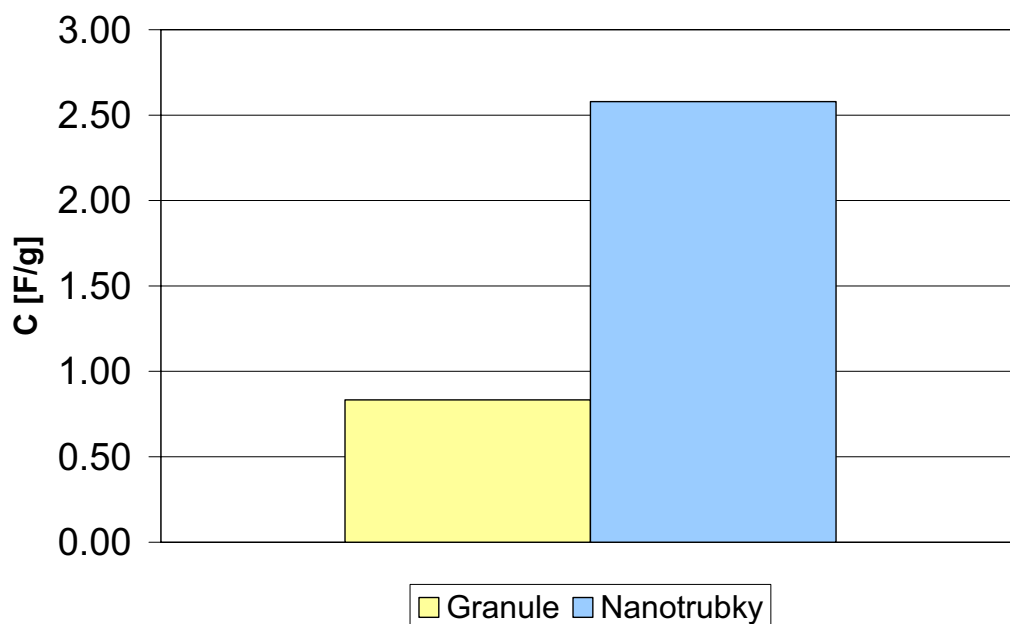
Elektroda	Uhlík	Pojivo	Síťka	Síťka s hmotou	Hmota	Scan rate	Proud	Kapacita	Měrná kapacita
Značení	m [g]	m [g]	m ₁ [g]	m ₂ [g]	Δm [g]	[V.s ⁻¹]	ΔI [A]	C [F]	C [F.g ⁻¹]
Granule	0	1	0,0867	0,1218	0,0351	0,01	0,000585	0,029	0,83
Nanotrubky	0	1	0,0836	0,0993	0,0157	0,01	0,000810	0,041	2,58



Obr. 3.5.: Cyklická voltametrie pro vzorek s granulární formou polyanilinu



Obr. 3.6.: Cyklická voltametrie pro vzorek s nanotrulkami polyanilinu



Obr. 3.7.: Sloupcový graf porovnání kapacit elektrod při napětí 1,5 V

Experiment ukazuje lepší vlastnosti nanotrulk polyanilinu – obrázek 3.7. Výsledná kapacita byla o 67.83 % vyšší u nanotrulk než u granulární formy polyanilinu.

3.3 Polyanilin (granulární forma)

Cílem experimentu bylo stanovení závislosti výsledné měrné kapacity na množství použitého pojiva při přípravě elektrod.

3.3.1 Postup přípravy směsí

Do kádinky se vloží 1 g expandovaného grafitu Bochemie 11/2006, zalije se destilovanou vodou a přidá se 3,5 μ l isopropylalkoholu. Směs se míchá na magnetické míchačce po dobu 60 minut při teplotě 100 °C. Po uplynutí této doby se směs odstaví a nechá 15 minut zchladnout pod teplotu 55 °C. Do třetí misky se vloží definované množství pojiva (polyanilinu) - tabulka 3.3. a mechanicky se rozetře. Takto rozetřený polyanilin se vloží do nové kádinky a zalije se 50 ml destilované vody. Směs polyanilinu s vodou se míchá při laboratorní teplotě po dobu 15 minut. Poté se obsah kádinky s polyanilinem a vodou nalije do kádinky s aktivovaným uhlíkem a směs se nechá míchat dalších 30 minut.

3.3.2 Technologický postup výroby elektrod

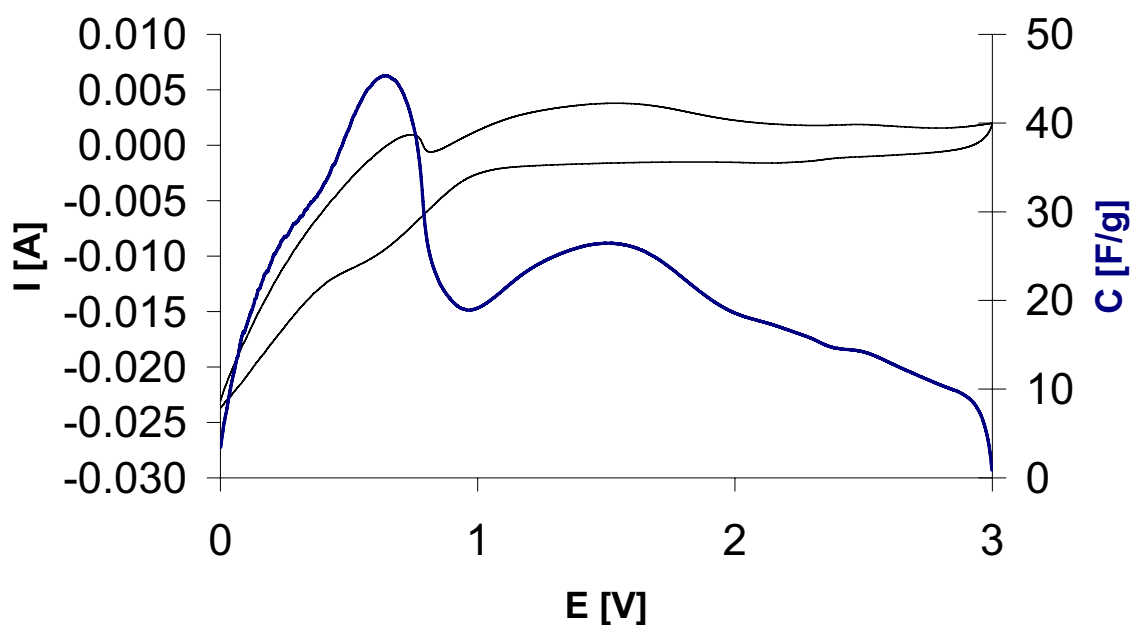
K výrobě elektrody se použije niklová síťka o rozměrech (š x v) cca. 0,8 x 2,5 mm. Ustřižená niklová síťka s těmito rozměry se zváží a hmotnost se zaznamená do tabulky. Odebere se malé množství připravené aktivované směsi s pojivem a vloží se do Petriho misky. Přidá se optimální množství isopropylalkoholu. Směs z Petriho misky se nanese asi do 1/3 niklové síťky. Elektroda s aktivní hmotou se zabalí do alobalu a slisuje se tlakem 300 kg.m^{-2} . Taková elektroda se nechá vysušit v laboratorní peci po dobu 90 minut při teplotě 55 °C. Výslednou elektrodu zvážíme a hodnotu opět zaznamenáme. Odečtení obou zaznamenaných váhových hodnot se použije k získání výsledné hmotnosti aktivní hmoty na síťce.

3.3.3 Naměřené hodnoty

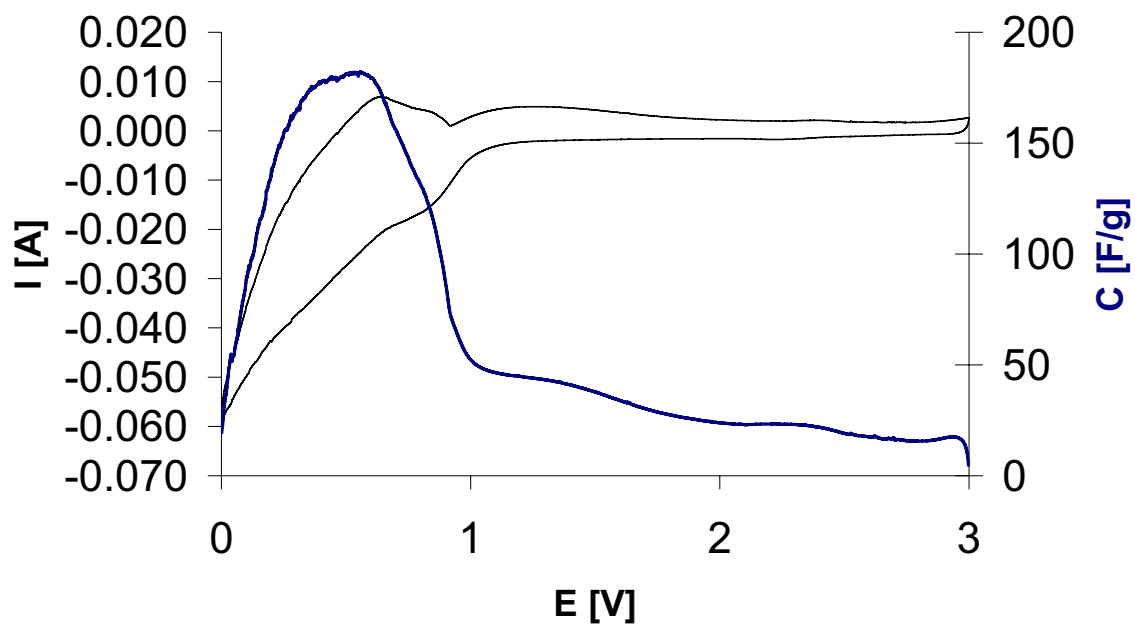
Všechny vzorky byly měřeny na stanici AUTOLAB metodou cyklické voltametrie pomocí tříbodového systému popsaného na začátku kapitoly 3.1.3. Elektrolytem byl 0,5 mol.l⁻¹ roztok polypropylenkarbonátu a chloristanu lithného (LiClO₄).

Tab. 3.3.: Výsledné kapacity měřených elektrod s granulární formou polyanilinu při napětí 1,5 V

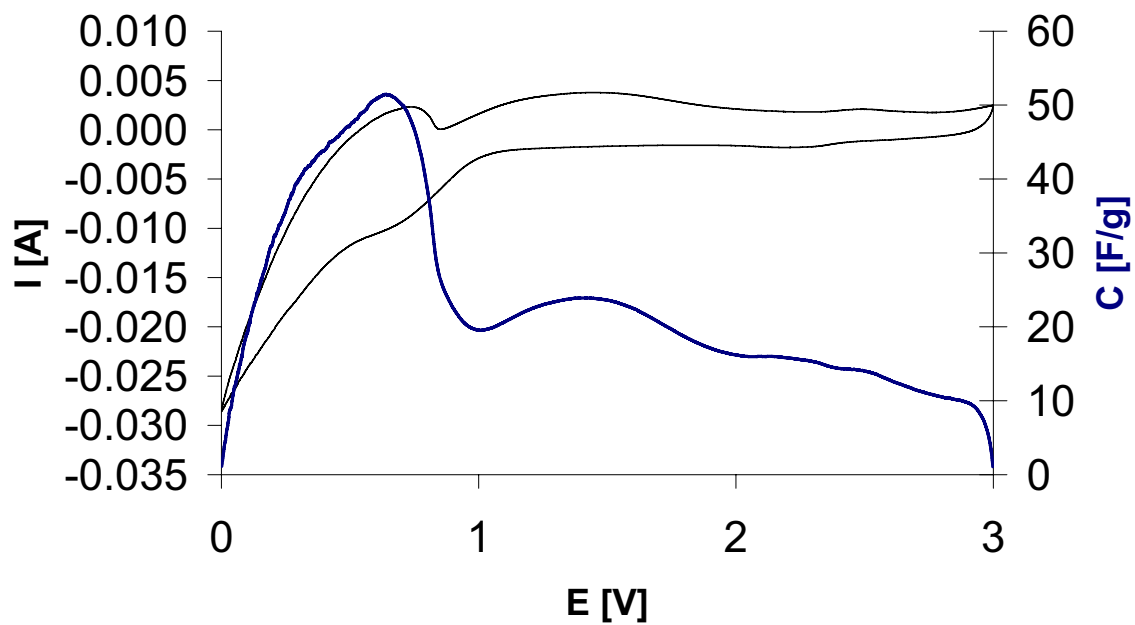
Elektroda	Uhlík	Pojivo	Sít'ka	Sít'ka s hmotou	Hmota	Scan rate	Proud	Kapacita	Měrná kapacita
Značení	m [g]	m [g]	m ₁ [g]	m ₂ [g]	Δm [g]	[V.s ⁻¹]	ΔI [A]	C [F]	C [F.g ⁻¹]
1_0	1	1,0	0,0810	0,0922	0,0112	0,01	0,00476	0,2380	21,25
0_8	1	0,8	0,0861	0,0941	0,0080	0,01	0,00605	0,3025	37,81
0_6	1	0,6	0,0864	0,0979	0,0115	0,01	0,0055	0,2750	23,91
0_4	1	0,4	0,0879	0,0989	0,0110	0,01	0,0063	0,3150	28,64
0_2	1	0,2	0,0830	0,0932	0,0102	0,01	0,0054	0,2700	26,47



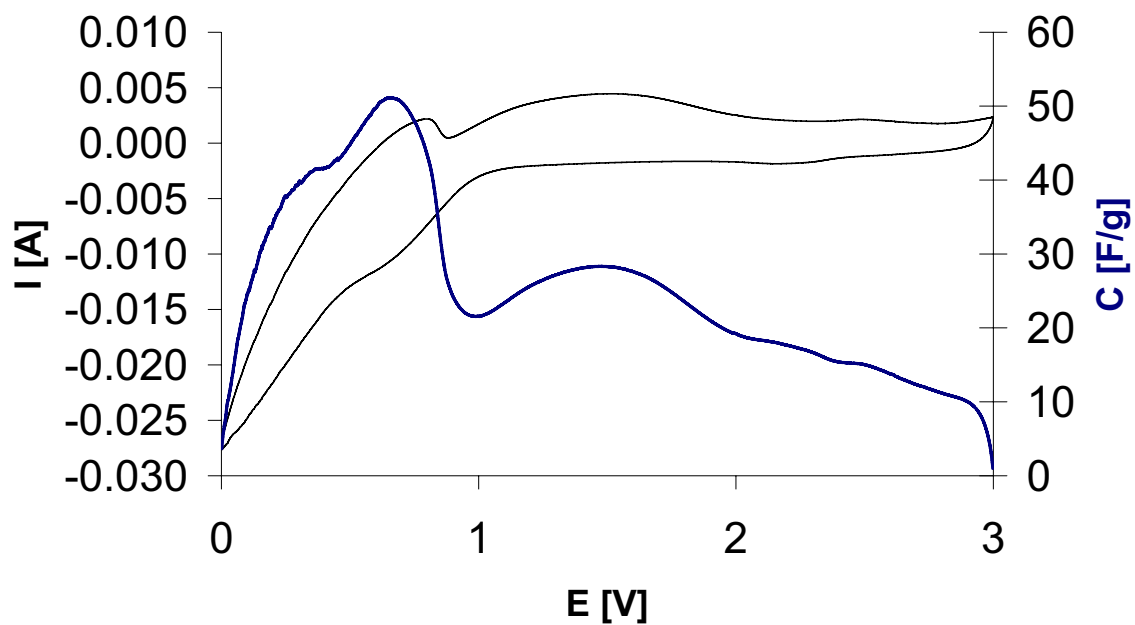
Obr. 3.8.: Cyklická voltametrie pro vzorek 1_0



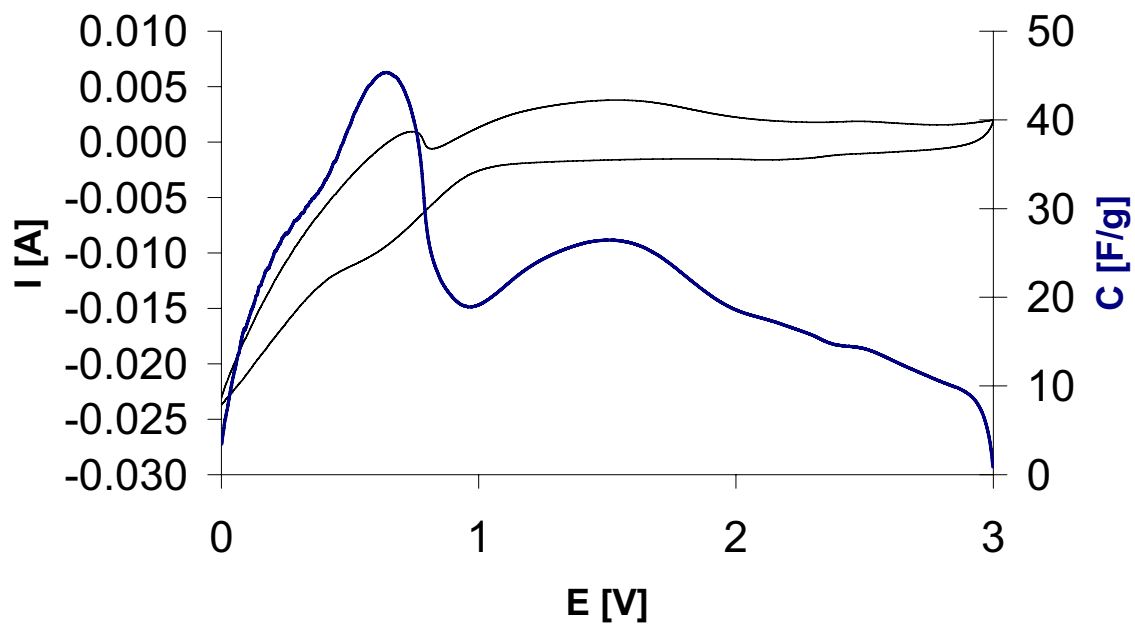
Obr. 3.9.: Cyklická voltametrie pro vzorek 0_8



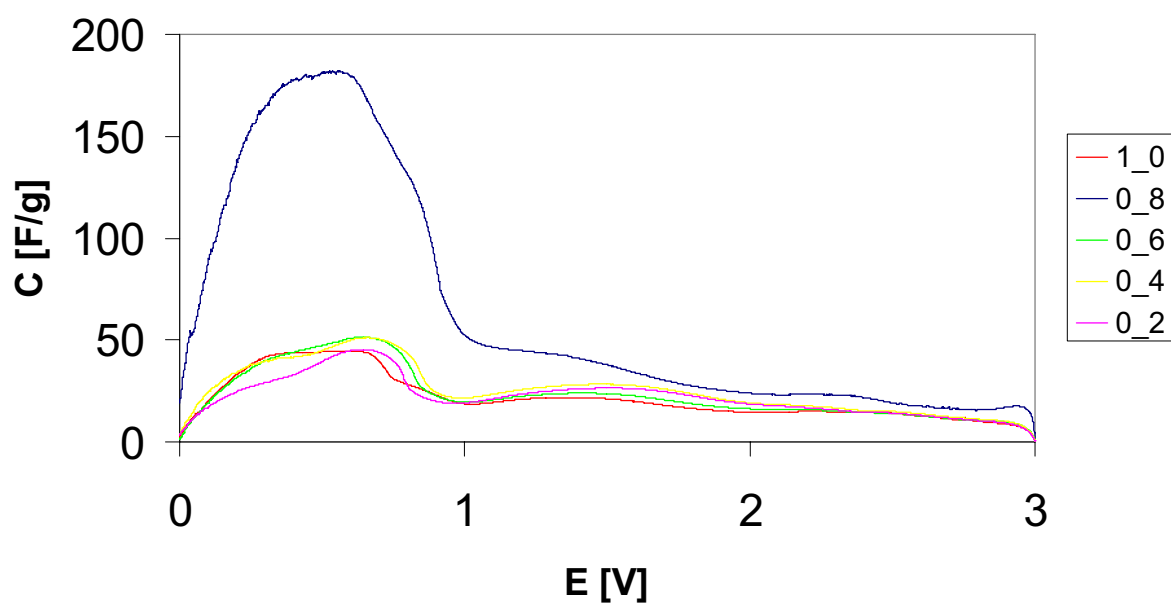
Obr. 3.10.: Cyklická voltametrie pro vzorek 0_6



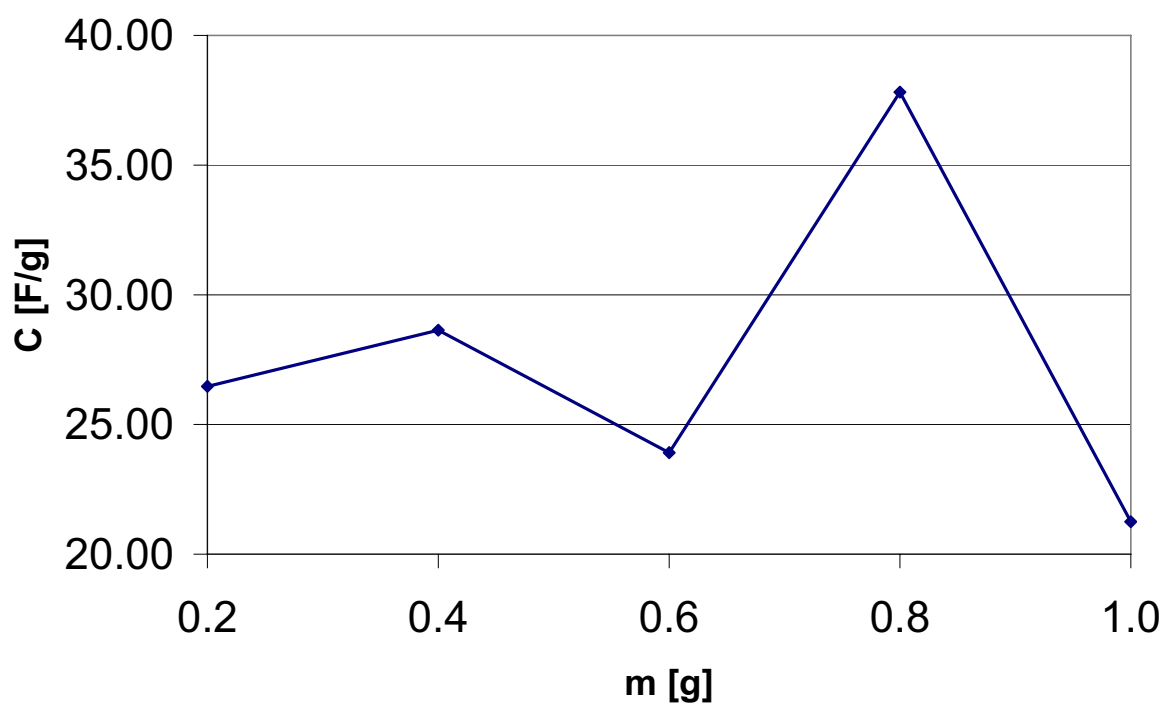
Obr. 3.11.: Cyklická voltametrie pro vzorek 0_4



Obr. 3.11.: Cyklická voltametrie pro vzorek 0_2



Obr. 3.12.: Výsledná kapacita pro jednotlivé vzorky



Obr. 3.13.: Výsledné kapacity vzorků v závislosti na množství použitého pojiva pro napětí 1,5 V

3.4 Polyanilin (nanotrubky)

Cílem experimentu bylo stanovení závislosti výsledné měrné kapacity na množství použitého pojiva při přípravě elektrod.

3.4.1 Postup přípravy směsí

Do kádinky se vloží 1 g expandovaného grafitu Bochemie 11/2006, zalije se destilovanou vodou a přidá se 3,5 µl isopropylalkoholu. Směs se míchá na magnetické míchačce po dobu 60 minut při teplotě 100 °C. Po uplynutí této doby se směs odstaví a nechá 15 minut zchladnout pod teplotu 55 °C. Do třetí misky se vloží definované množství pojiva (polyanilinu) - tabulka 3.4. a mechanicky se rozetře. Takto rozetřený polyanilin se vloží do nové kádinky a zalije se 50 ml destilované vody. Směs polyanilinu s vodou se míchá při laboratorní teplotě po dobu 15 minut. Poté se obsah kádinky s polyanilinem a vodou nalije do kádinky s aktivovaným uhlíkem a směs se nechá míchat dalších 30 minut.

3.4.2 Technologický postup výroby elektrod

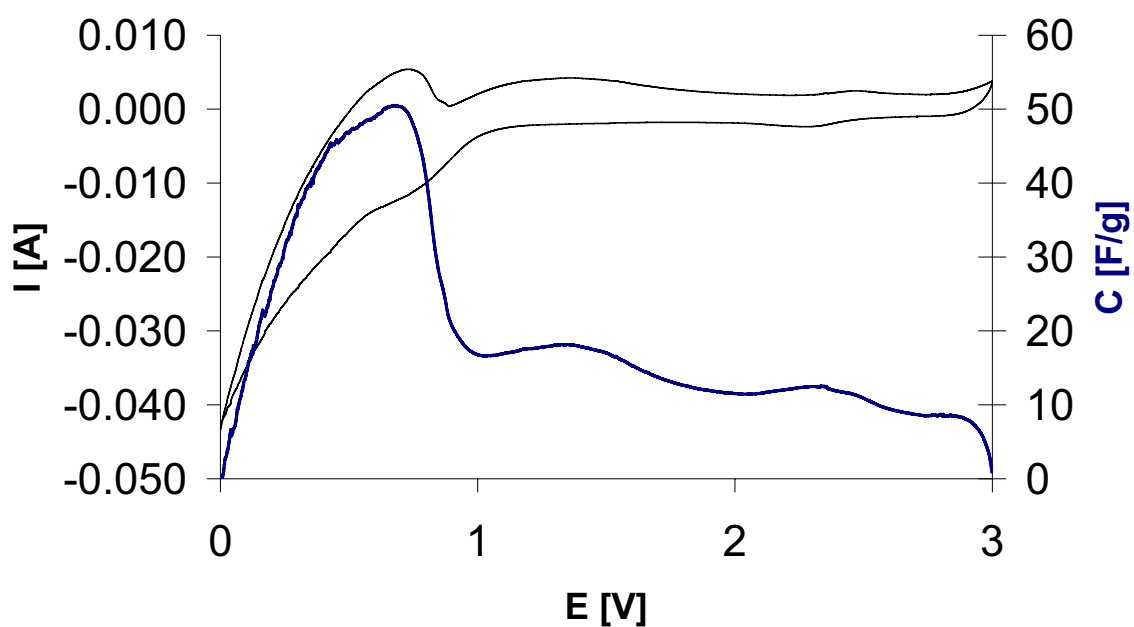
K výrobě elektrody se použije niklová síťka o rozměrech (š x v) cca. 0,8 x 2,5 mm. Ustřižená niklová síťka s těmito rozměry se zváží a hmotnost se zaznamená do tabulky. Odebere se malé množství připravené aktivované směsi s pojivem a vloží se do Petriho misky. Přidá se optimální množství isopropylalkoholu. Směs z Petriho misky se nanese asi do 1/3 niklové síťky. Elektroda s aktivní hmotou se zabalí do alobalu a slisuje se tlakem 300 kg.m^{-2} . Taková elektroda se nechá vysušit v laboratorní peci po dobu 90 minut při teplotě 55 °C. Výslednou elektrodu zvážíme a hodnotu opět zaznamenáme. Odečtení obou zaznamenaných váhových hodnot se použije k získání výsledné hmotnosti aktivní hmoty na síťce.

3.4.3 Naměřené hodnoty

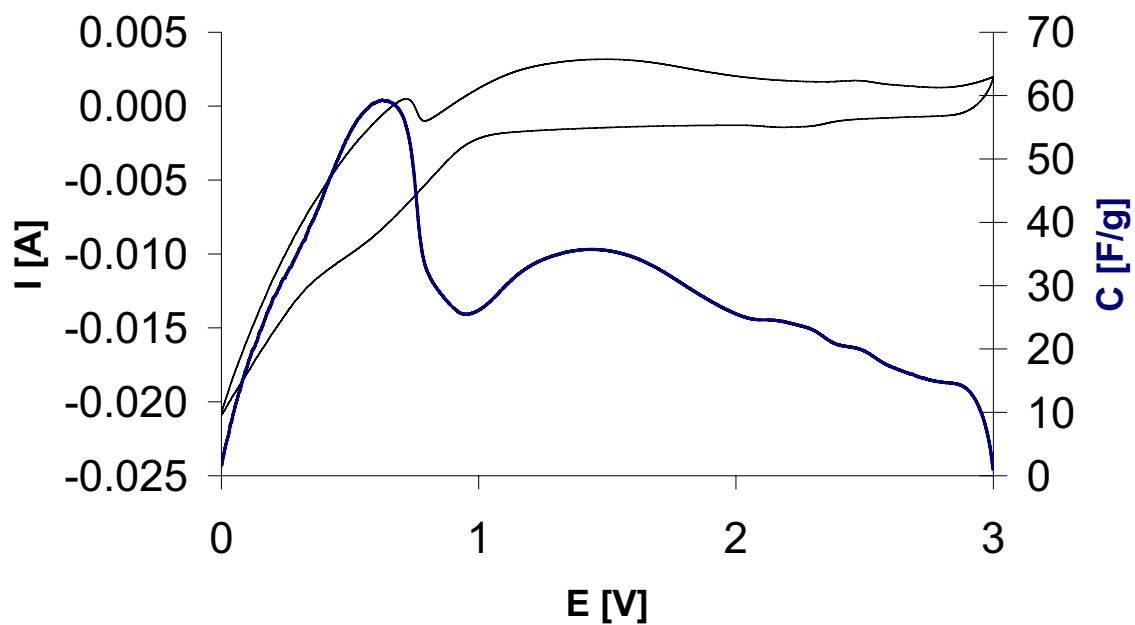
Všechny vzorky byly měřeny na stanici AUTOLAB metodou cyklické voltametrie pomocí tříbodového systému popsaného na začátku kapitoly 3.1.3. Elektrolytem byl 0,5 mol.l⁻¹ roztok polypropylenkarbonátu a chloristanu lithného (LiClO₄).

Tab. 3.4.: Výsledné kapacity měřených elektrod s nanotrubky polyanilinu při napětí 1,5V

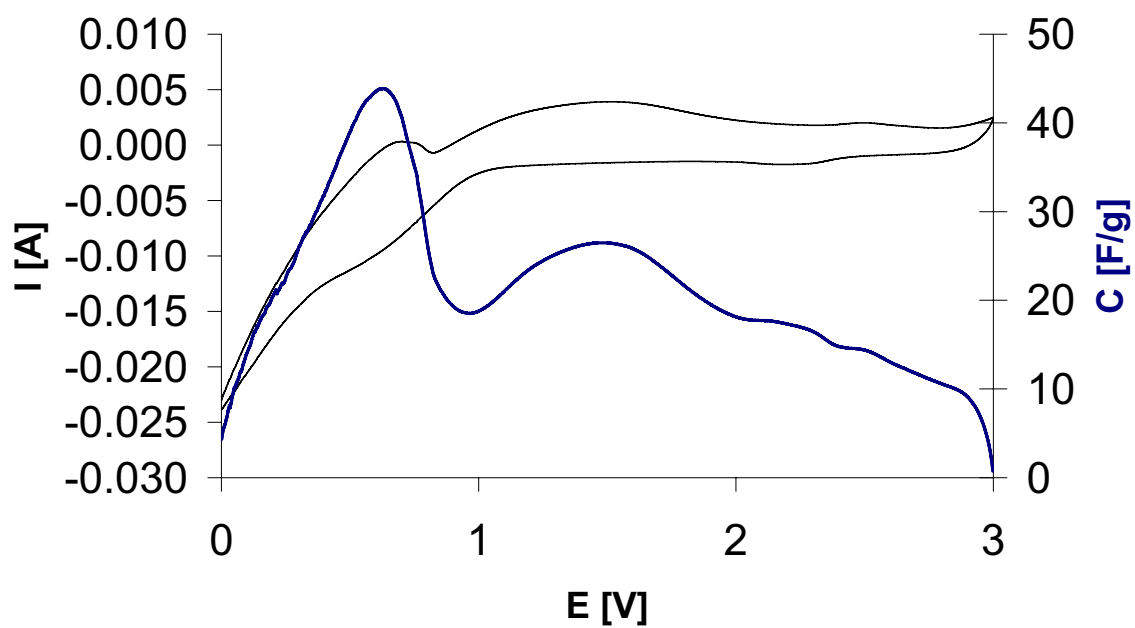
Elektroda	Uhlík	Pojivo	Sít'ka	Sít'ka s hmotou	Hmota	Scan rate	Proud	Kapacita	Měrná kapacita
Značení	m [g]	m [g]	m ₁ [g]	m ₂ [g]	Δm [g]	[V.s ⁻¹]	ΔI [A]	C [F]	C [F/g]
1_0	1	1,0	0,0861	0,1033	0,0172	0,01	0,0058	0,290	16,86
0_8	1	0,8	0,0852	0,0917	0,0065	0,01	0,0046	0,230	35,38
0_6	1	0,6	0,0819	0,0923	0,0104	0,01	0,0055	0,275	26,44
0_4	1	0,4	0,0806	0,0888	0,0082	0,01	0,0053	0,265	32,32
0_2	1	0,2	0,0828	0,0935	0,0107	0,01	0,0055	0,275	25,70



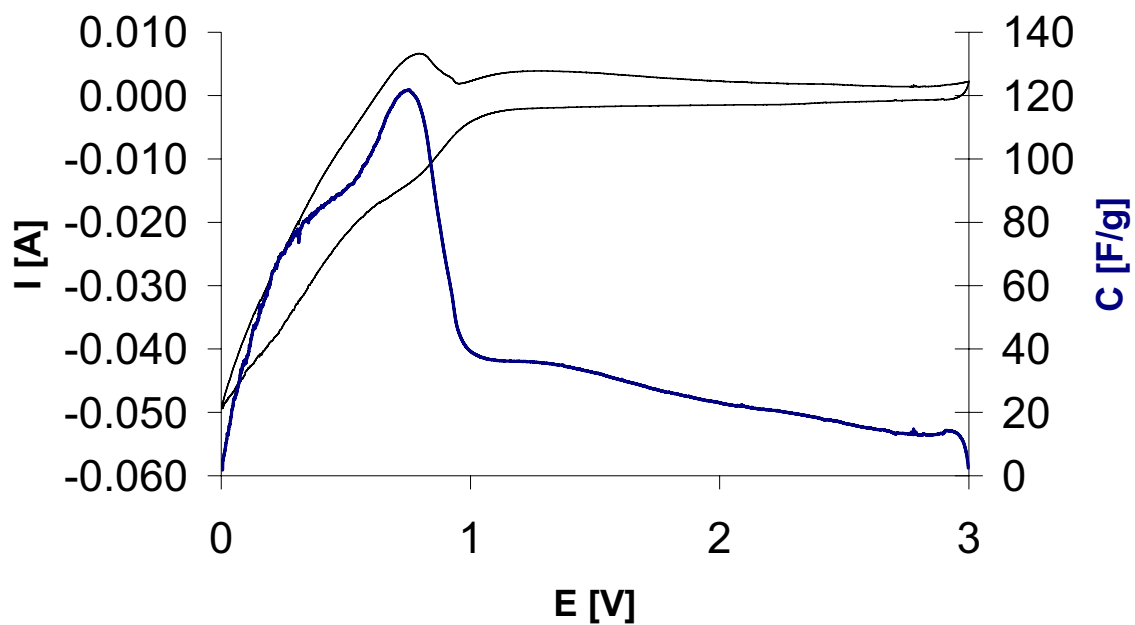
Obr. 3.14.: Cyklická voltametrie pro vzorek 1_0



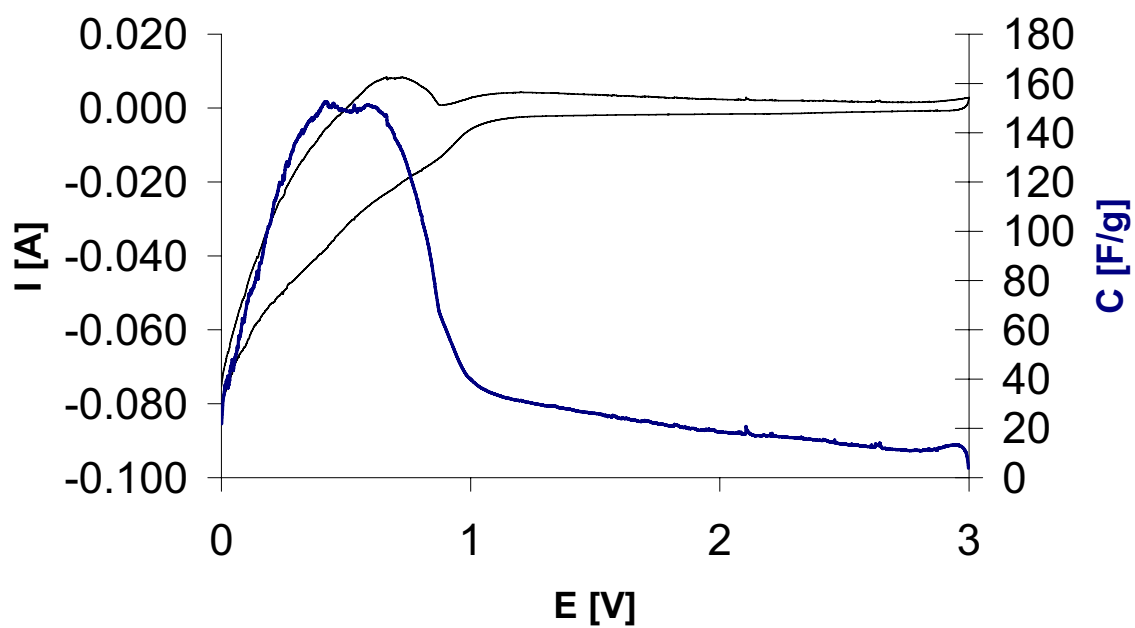
Obr. 3.15.: Cyklická voltametrie pro vzorek 0_8



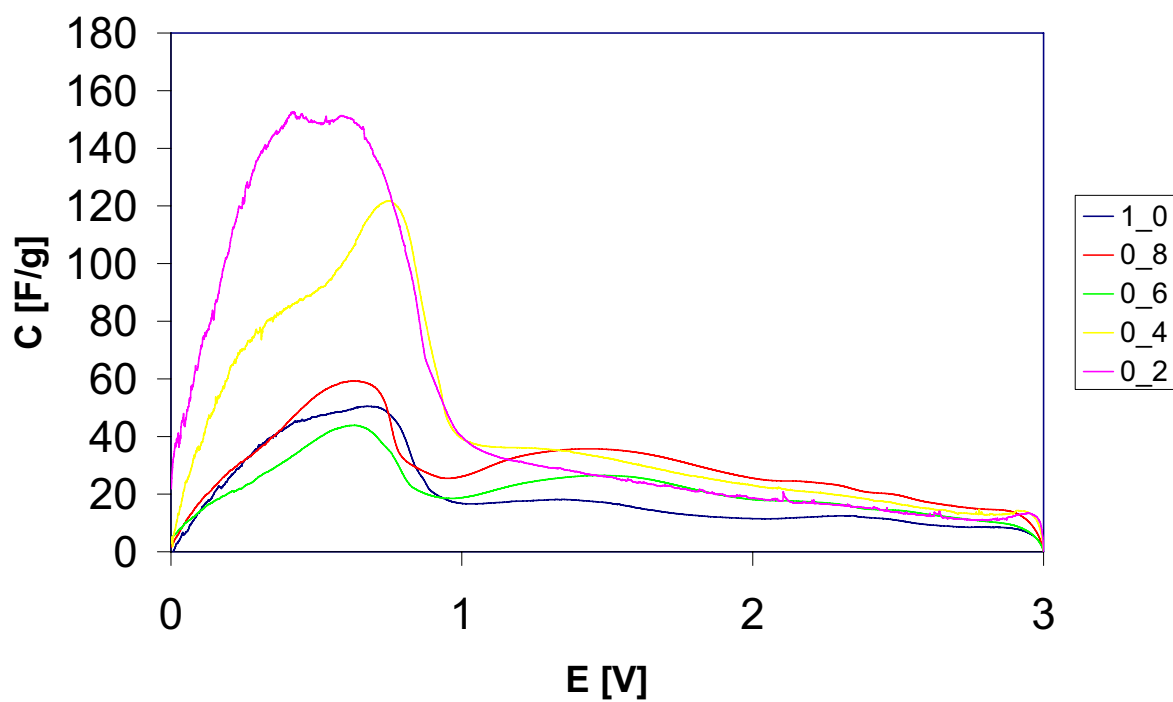
Obr. 3.16.: Cyklická voltametrie pro vzorek 0_6



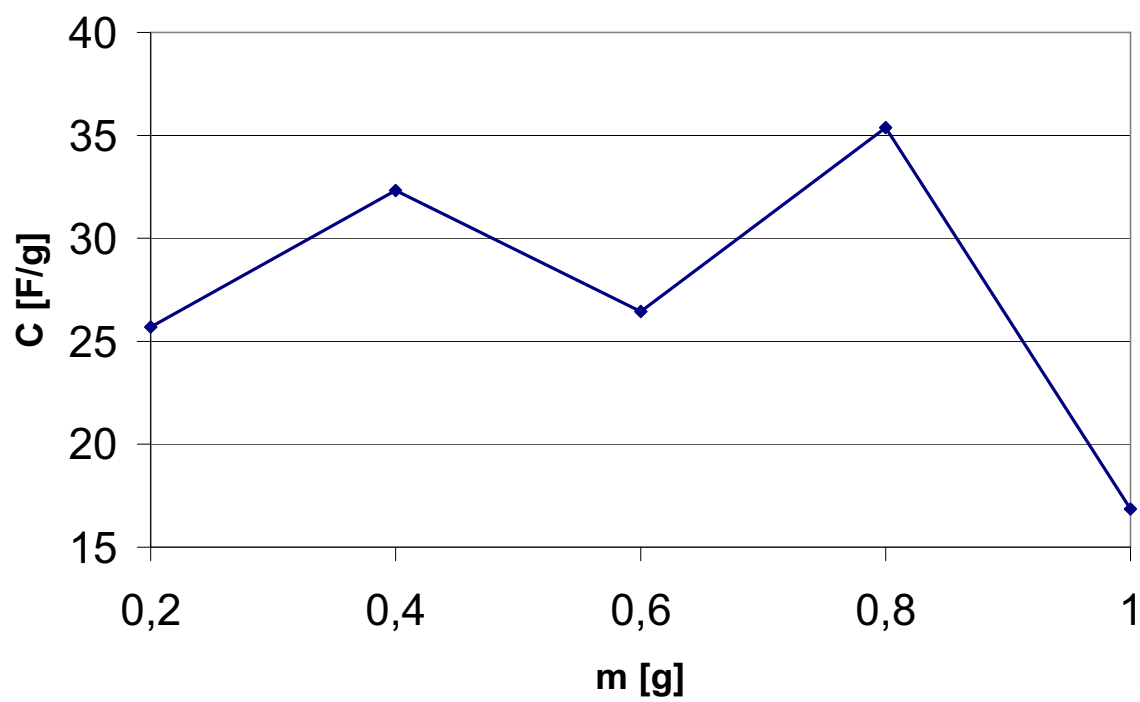
Obr. 3.17.: Cyklická voltametrie pro vzorek 0_4



Obr. 3.18.: Cyklická voltametrie pro vzorek 0_2



Obr. 3.19.: Výsledná kapacita pro jednotlivé vzorky



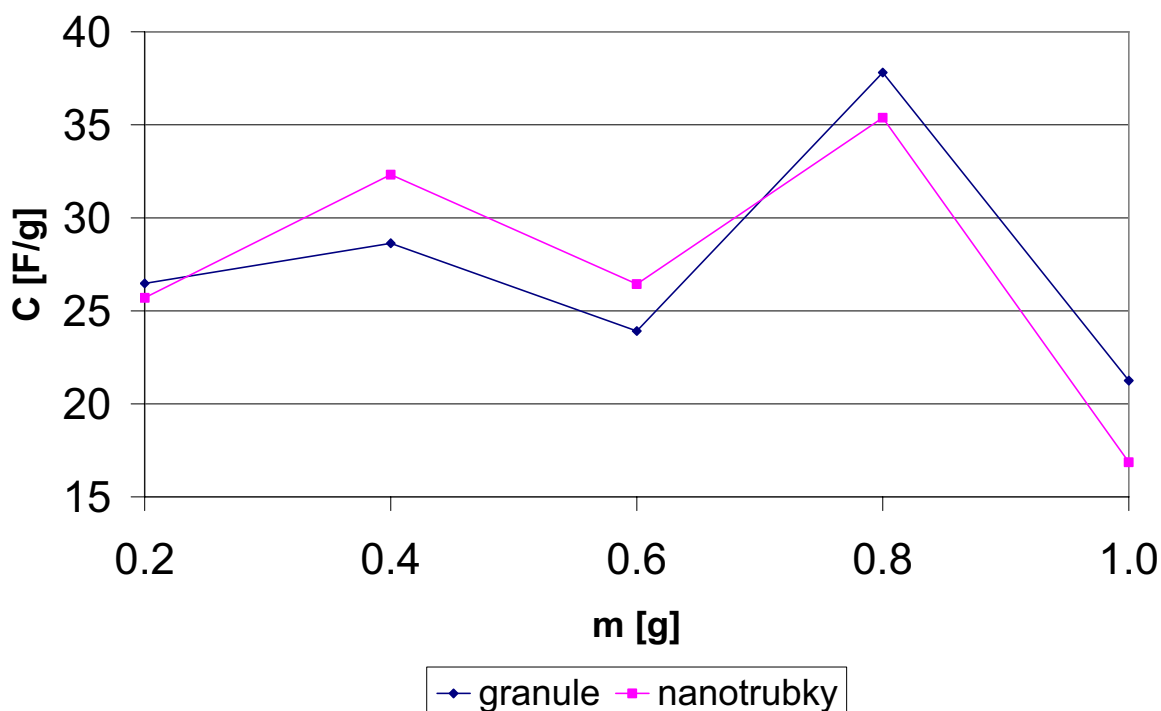
Obr. 3.20.: Výsledné kapacity vzorku v závislosti na množství použitého pojiva při napětí 1,5 V

3.5 Porovnání výsledků

Tabulka 3.5. a obrázek 3.21. ukazuje porovnání výsledků dvou různých morfologií použitého pojiva, jeho množství a vliv na výslednou měrnou kapacitu jednotlivých vzorků. Stanovení výsledné měrné kapacity jednotlivých vzorků bylo určováno pro provozní napětí 1,5 V.

Tab. 3.5.: Výsledné kapacity vzorků při provozním napětí 1,5 V

Pojivo (granule) m[g]	Měrná kapacita [F.g-1]	Pojivo (nanotrubky) m[g]	Měrná kapacita [F.g-1]
1,0	21,25	1,0	16,86
0,8	37,81	0,8	35,38
0,6	23,91	0,6	26,44
0,4	28,64	0,4	32,32
0,2	26,47	0,2	25,70



Obr. 3.21.: Výsledná kapacita jednotlivých vzorků při provozním napětí 1,5 V

3.6 Vyhodnocení měření

U granulární formy polyanilinu nelze z jednoho experimentu určit přesnou závislost množství použitého pojiva na výsledné měrné kapacitě. Při snižování hmotnosti použitého pojiva z 1,0 g na 0,2 g byla výsledná měrná kapacita téměř konstantní. Pro množství pojiva 0,8 g byla změřena výsledná měrná kapacita při napětí 0,5 V přibližně 180 F.g^{-1} . V tomto případě se může jednat o chybu měření.

U formy nanotrubeček polyanilinu se dosahovalo relativně vysoké výsledné měrné kapacity při napětí 0,5 V. Při tomto napětí se od množství pojiva 0,4 g s pokračujícím snižováním množství použitého pojiva zvyšovala výsledná měrná kapacita. Pro formu nanotrubeček polyanilinu by bylo v budoucnu dobré pokračovat se snižováním množství pojiva a zkoumat hodnotu výsledné měrné kapacity elektrody superkondenzátoru.

4 Závěr

Byly naplněny primární cíle experimentu. Podařilo se připravit dvě různé morfologie vodivého polymeru – polyanilinu a vyrobit elektrodu hybridního superkondenzátoru (polymer - uhlík). Forma nanotrubek polyanilinu se jeví jako vhodnější pro použití jako pojiva pro elektrody superkondenzátorů než granulární forma. Nevýhodou je, že se podařilo dosáhnout relativně vysokých hodnot výsledné měrné kapacity pouze při nízkém napětí 0,5 V. Od této hodnoty napětí již dochází k degradaci struktury polyanilinu, kterou je nutné dokázat. Do budoucna by bylo dobré vyzkoušet odlišné technologické postupy přípravy elektrod hybridních superkondenzátorů s pojivem – polyanilinem, např. vložit uhlíkové částice přímo do reakční směsi při syntéze polyanilinu nebo zkusit dopovat polyanilin při jeho syntéze např. BF_4 . Toto dopování povede ke zvýšení vodivosti syntetizovaného polymeru a možná i k vhodnému vyztužení a tvaru jeho struktury. Pro další výzkum by bylo dobré se zaměřit i na jiné vodivé polymery, které budou odolnější přiloženému napětí na elektrody superkondenzátorů.

5 Použitá literatura

- [1] WIKIPEDIE. *Sol Gel*, 2007. Dostupné z WWW: http://cs.wikipedia.org/wiki/Sol_gel
- [2] VOJÁČEK, A. *Superkondenzátor*, 2007. Dostupné z WWW: <http://automatizace.hw.cz/clanek/2006122601>
- [3] CABOT, corp. *Bezpečnostní list*, 2007. Dostupné z WWW: [http://www.cabot-corp.com/cws/product.nsf/MSDSKEY/VXC72~CS~Europe/\\$FILE/VXC72-EUR-CS.pdf?OpenElement](http://www.cabot-corp.com/cws/product.nsf/MSDSKEY/VXC72~CS~Europe/$FILE/VXC72-EUR-CS.pdf?OpenElement)
- [4] PROKEŠ, J., STEJSKAL, J., OMASTKOVÁ, M. Polyanilin a polypyrrol – dva představitelé vodivých polymerů. *Chemické listy*. 2001, roč. 95, č. 8, s. 40.
- [5] STEJSKAL, J. *Polyanilin: vodivý polymer*, 2007. Dostupné z WWW: <http://www.otevrena-veda.cz/ov/users/Image/default/C1Kurzy/NH2006pdf/16.pdf>
- [6] MILITKÝ, J. *Elektrické vlastnosti*, 2007. Dostupné z WWW: <http://www.ft.vslib.cz/depart/ktm/files/20060106/VlastnostiVlaken-prednaska6.pdf>
- [7] DVOŘÁK, P. *Superkondenzátory s nanomateriály*. Brno, 2007. 53 s. VUT v Brně. Diplomová práce.
- [8] ALLEN, G. *How an ultracapacitors works*, 2007. Dostupné z WWW: <http://www.ultracapacitors.org/ultracapacitors.org-articles/how-an-ultra-capacitor-works-3.htm>
- [9] 3.PÓL, *Jak uložit energii*, 2008. Dostupné z WWW: <http://www.tretpol.cz/index.asp?clanek&view&470>
- [10] EPCOM, *Ultracap technology*, 2008. Dostupné z WWW: http://www.epcos.com/web/generator/Web/Sections/ProductCatalog/Capacitors/Ultracapacitors/PDF/PDF_UltraCapTechnology.property=Data_en.pdf;PDF_UltraCapTechnology.pdf
- [11] NOVÁK, J. *Podáří se vyrobit baterii snů?*, 2008. Dostupné z WWW: <http://www.21stoleti.cz/view.php?cislocclanku=2006062305>
- [12] WIKIPEDIE. *Elektrická dvojvrstva*, 2008. Dostupné z WWW: http://cs.wikipedia.org/wiki/Elektrick%C3%A1_dvojvrstva
- [13] VŠCHT. *Elektrická dvojvrstva*, 2008. Dostupné z WWW: http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/elektricka_dvojvrstva.html
- [14] VŠCHT. *Modely elektrické dvojvrstvy*, 2008. Dostupné z WWW: http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/modely_elektricke_dvojvrstvy.html

- [15] KLOUDA, P. *Fyzikální chemie*. Ostrava: Pavel Klouda, 2002. 140 s. ISBN 80-86369-06-4.
- [16] BAREK, J., OPEKAR, F., ŠTULÍK, K. *Elektroanalytická chemie*. Praha: Univerzita Karlova v Praze, 2005. 188 s. ISBN 80-246-1146-5.
- [17] STEJSKAL, J., SAPURINA, I. *Povrchová modifikace materiálů vodivými polymery*, 2008. Dostupné z WWW: www.aipcr.cz/ppt/STEJSKAL.ppt
- [18] DVOŘÁK, O. *Polythiofen nahradí křemík*, 2008. Dostupné z WWW: <http://www.akademon.cz/default.asp?source=0306>
- [19] WIKIPEDIE. *Elektrolyt*, 2008. Dostupné z WWW: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Elektrolyt>
- [20] STEJSKAL, J. *Optimalizace pojidel pro superkondenzátory*. Brno, 2007. 57 s. VUT v Brně. Diplomová práce.